

УДК 669.533.7

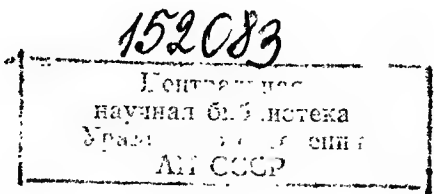
Рецензент: докт. техн. наук Л. М. Ефимов

УДК 669.533.7

**Термодинамика карбидов и нитридов:** Кулников И. С.: Справ. изд. Челябинск: Metallurgy Челябинское отделение, 1988.— 320 с.

Изложена теория термической диссоциации химических соединений, образованных из конденсированных компонентов. Приведены результаты термодинамического анализа карбидов, нитридов и систем различных элементов (для 75 элементов) с углеродом и азотом в широком интервале температур. Определены температуры термической диссоциации карбидов и нитридов при конгруэнтном переходе из конденсированного состояния в газообразное с учетом областей гомогенности. Некоторые системы элементов с углеродом и азотом рассмотрены впервые.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами физической химии в различных отраслях промышленности. Ил. 51. Табл. 166. Библиогр. список: 94 назв.



СПРАВОЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Иван Степанович Куликов

## ТЕРМОДИНАМИКА КАРБИДОВ И НИТРИДОВ

Редактор Коркина О. Д.  
Редактор издательства Полторацкая Е. К.  
Художественный редактор Смурыгин Ю. И.  
Технический редактор Кох Т. С.  
Корректоры Поткина В. А., Сергеева Л. А.

ИБ № 3615.

Сдано в набор 28.01.88. Подписано в печать 14.10.88. Т—17493. Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага офсетная № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 16,8. Усл. кр.-отт. 17,01. Уч.-изд. л. 21,76. Тираж 2660 экз. Заказ № 523. Цена 1 р. 50 к. Изд. № 1888.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия», Челябинское отделение, 454000, г. Челябинск, ул. Кривоармейская, 166.

Полиграфическое объединение «Книга» Челябинского областного управления издательств, полиграфии и книжной торговли, 454000, г. Челябинск, ул. Постышева, 2.

К 2601000000—266  
040(01)—88 22—88

ISBN 5-229-00025-2

© Издательство «Металлургия», 1988

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Условные обозначения	8
Глава 1. Термодинамические константы	9
Глава 2. Теория термической диссоциации химических соединений из конденсированного состояния	18
1. Основные положения	18
2. Диссоциация химических соединений, образованных из компонентов, конденсированных в стандартных состояниях	20
Глава 3. Системы щелочных металлов с углеродом	24
1. Газовая фаза углерода	24
2. Система Li—C	24
3. Система Na—C	29
4. Система K—C	30
5. Система Rb—C	31
6. Система Cs—C	32
Глава 4. Карбиды щелочноземельных металлов	33
1. Система Be—C	33
2. Система Mg—C	35
3. Система Ca—C	35
4. Система Sr—C	36
5. Система Ba—C	37
Глава 5. Карбиды лантаноидов	38
1. Система Sc—C	42
2. Система Y—C	49
3. Система La—C	53
4. Система Ce—C	59
5. Система Pr—C	64
6. Система Nd—C	66
7. Система Pm—C	69
8. Система Sm—C	71
9. Система Eu—C	72
10. Система Gd—C	74
11. Система Tb—C	76
12. Система Dy—C	78
13. Система Ho—C	80
14. Система Er—C	81
15. Система Tm—C	84
16. Система Yb—C	84
17. Система Lu—C	85
Глава 6. Карбиды актиноидов	88
1. Система Th—C	88
2. Система U—C	88
3. Система Pu—C	94
Глава 7. Карбиды элементов группы IVA	102
1. Система Ti—C	106
2. Система Zr—C	106
3. Система Hf—C	110
Глава 8. Карбиды элементов группы VA	118
1. Система V—C	123
2. Система Nb—C	123
3. Система Ta—C	124
Глава 9. Карбиды элементов группы VIA	129
1. Система Cr—C	134
2. Система Mo—C	134
3. Система W—C	137
	141

<b>Глава 10. Карбиды элементов группы VIIA</b>	144
1. Система Mn—C	144
2. Система Tc—C	146
3. Система Re—C	146
<b>Глава 11. Системы элементов группы VIIIA с углеродом</b>	147
1. Система Fe—C	147
2. Система Co—C	149
3. Система Ni—C	149
4. Системы Ru—C, Rh—C, Pd—C	150
5. Системы Os—C, Ir—C, Pt—C	152
<b>Глава 12. Системы элементов групп I—IIВ с углеродом</b>	155
1. Растворы углерода в меди, серебре и золоте	155
2. Системы Zn—C, Cd—C, Hg—C	156
<b>Глава 13. Соединения водорода с углеродом</b>	156
<b>Глава 14. Системы элементов группы IIIB с углеродом</b>	161
1. Система B—C	161
2. Система Al—C	165
<b>Глава 15. Системы элементов группы IVB с углеродом</b>	168
1. Система Si—C	168
2. Система Ge—C	173
3. Системы Sn—C, Pb—C	176
<b>Глава 16. Системы элементов группы VB с углеродом</b>	176
1. Система N—C	176
2. Системы P—C, As—C, Sb—C, Bi—C	180
<b>Глава 17. Системы элементов группы VIB с углеродом</b>	182
1. Система S—C	182
2. Система Se—C	184
<b>Глава 18. Системы элементов группы VIIB с углеродом</b>	188
1. Система F—C	188
2. Система Cl—C	191
3. Система Br—C	193
4. Система I—C	194
<b>Глава 19. Системы водорода с азотом</b>	197
<b>Глава 20. Системы щелочных металлов с азотом</b>	202
1. Система Li—N	202
2. Система Na—N	206
3. Система K—N	207
4. Система Rb—N	207
5. Система Cs—N	208
<b>Глава 21. Нитриды щелочноземельных элементов</b>	208
1. Система Be—N	208
2. Система Mg—N	211
3. Система Ca—N	212
4. Система Sr—N	215
5. Система Ba—N	216
<b>Глава 22. Нитриды лантановдов</b>	218
1. Система Sc—N	218
2. Система Y—N	220
3. Система La—N	222
4. Система Ce—N	224
5. Система Pr—N	226
6. Система Nd—N	228
7. Система Pm—N	229
8. Система Sm—N	231
9. Система Eu—N	233
10. Система Gd—N	233
11. Система Tb—N	235

12. Система Dy—N	236
13. Система Ho—N	237
14. Система Er—N	238
15. Система Tm—N	240
16. Система Yb—N	241
17. Система Lu—N	242
<b>Глава 23. Нитриды актиноидов</b>	244
1. Система Th—N	245
2. Система U—N	248
3. Система Pu—N	251
4. Система Np—N	253
<b>Глава 24. Нитриды элементов группы IV</b>	256
1. Система Ti—N	256
2. Система Zr—N	260
3. Система Hf—N	262
4. Система Si—N	265
5. Системы Ge—N, Sn—N, Pb—N	268
<b>Глава 25. Нитриды элементов группы VA</b>	268
1. Система V—N	268
2. Система Nb—N	271
3. Система Ta—N	274
<b>Глава 26. Нитриды элементов группы VIA</b>	276
1. Система Cr—N	276
2. Система Mo—N	278
3. Система W—N	279
<b>Глава 27. Системы элементов групп VII—VIIIA с азотом</b>	280
1. Система Mn—N	280
2. Системы Tc—N и Re—N	281
3. Система Fe—N	282
4. Системы Co—N и Ni—N	283
5. Азот и платиноиды	284
<b>Глава 28. Системы элементов групп I и IIВ с азотом</b>	284
<b>Глава 29. Нитриды элементов группы IIIB</b>	286
1. Система B—N	286
2. Система Al—N	288
3. Системы Ga—N, In—N, Tl—N	291
<b>Глава 30. Системы фосфора и серы с азотом</b>	292
1. Система P—N	292
2. Система S—N	296
<b>Глава 31. Соединения галлоидов с азотом</b>	299
1. Система F—N	299
2. Система Cl—N	301
3. Системы Br—N и I—N	302
Библиографический список	309
Предметный указатель	313

Одним из важнейших решений XXVII съезда КПСС является повышение качества выпускаемой продукции, в частности повышение качества производимого металла. Выпуск металла высокого качества, а также создание новых сплавов невозможно без знания термодинамических характеристик как отдельных соединений, так и различных систем элементов. В настоящей работе приведены термодинамические константы различных систем элементов и дается сравнительная оценка данных, приведенных в других работах.

В работе [1] рассмотрены системы элементов с кислородом, от водорода до юрия включительно. Соединения элементов с углеродом (карбиды) наряду с оксидами представляют большой теоретический и практический интерес, так как карбиды относятся к числу кристаллических фаз с максимальными температурами плавления и находят практическое применение как высокотемпературные и сверхтвердые материалы. Наибольшее практическое значение имеют тугоплавкие карбиды элементов групп IV—IVA. Термодинамические константы и диаграммы состояния элементов с углеродом имеются в ряде справочников и монографий [2—28]. Большой интерес представляют карбиды лантаноидов и актиноидов. Некоторые данные по этим карбидам приведены в справочных изданиях [9, 11, 14, 16, 18, 20, 24—28].

Термодинамический анализ условий образования некоторых карбидов изложен в работе [29]. Однако во всех указанных выше изданиях, как правило, приведены либо таблицы термических и термодинамических констант [8—12, 15, 19, 23, 24, 28], либо только уравнения для энергий Гиббса образования химических соединений из компонентов [9, 12, 18, 26, 27]. Отсутствует анализ вероятных изменений состава карбидов при высоких температурах.

В настоящем издании изложены результаты термодинамического анализа карбидов, нитридов, систем элементов с углеродом и азотом, как правило, в широком интервале температур, с выявлением интервалов температур разрушения химических соединений, в которых они характеризуются конгруэнтным переходом из конденсированного состояния в газообразное.

Анализ опубликованных в литературе данных показывает, что 60 элементов образуют карбиды в кристаллическом состоянии, более 50 элементов образуют газообразные соединения с углеродом, 16 элементов образуют с углеродом только растворы, и только инертные газы не взаимодействуют с углеродом во всех состояниях.

Примерно 40 элементов образуют с углеродом и карбиды, и газообразные соединения (лантаноиды, актиноиды, элементы IVA группы, кремний, бор и алюминий).

Щелочноземельные элементы, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, элементы групп марганца и железа, возможно цинк и ртуть, образуют только карбиды в кристаллическом состоянии. Однако имеется другая группа элементов, в которой образуются только газообразные соединения с углеродом, например платиноиды (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Платиноиды и другие элементы образуют только газообразные карбиды при повышенных температурах. При низких или сверхнизких температурах и высоких давлениях германий, водород, азот, фосфор и галоидные элементы способны образовывать карбиды и в конденсированном состоянии. При этом газообразные соединения платиноидов с углеродом образуются лишь при высоких температурах.

Для термодинамических расчетов состава газовой фазы, равновесной с карбидными фазами и растворами углерода, необходимы данные как о газообразных компонентах, так и о конденсированных фазах. При анализе карбидных систем, как и оксидных [1], во всех случаях проводили расчеты

с целью выявления азеотропных составов конденсированных фаз, переход которых в условиях вакуума из конденсированного состояния в газообразное имеет конгруэнтный характер. Такие составы фаз, как установлено [1, 2], являются наиболее прочными химическими соединениями в той или иной системе. Эти данные имеют практический интерес как для анализа технологических процессов с их участием, так и при использовании карбидов в тех или иных приборах и материалах.

Существенным осложнением для термодинамического анализа систем являлось отсутствие ряда термодинамических констант или значительные различия значений этих величин, приведенных в разных справочниках. Во всех случаях проводилось сопоставление и анализ абсолютных величин с использованием косвенных данных, например, масс-спектрального анализа, замкнутых циклов по закону Гесса и др.

Для констант атомизации газообразных химических соединений при отсутствии данных использовали обобщенные уравнения взаимосвязи с энергией атомизации при 0 К, установленные ранее [1, 29] для двух — восьми атомных молекул. В некоторых случаях энергии атомизации молекул оценены по интерполяции или даже по экстраполяции констант для подобных молекул в рядах или группах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, если вероятность образования таких молекул прогнозируется. Комплексный подход к анализу термодинамических констант и анализ их в совокупности в ряде случаев позволил исключить недостоверные данные и в то же время осуществить анализ наибольшего числа систем элементов с углеродом.

При термодинамическом анализе углеводородных систем в работе рассмотрены только простейшие соединения от CH до C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

В справочнике приведены также данные о нитридах различных элементов, рассмотрено 75 систем элементов с азотом. Химические соединения элементов с азотом обладают особыми свойствами (высокой твердостью, высокими температурами плавления) и находят практическое использование. Специфика свойств нитридов определяется тем, что молекулы азота, обладая второй по величине энергией связи среди двухатомных молекул (после CO), трудно вступают во взаимодействие, так как требуют высоких энергий активации. Однако, вступая во взаимодействие с атомами других элементов, даже при относительно небольших тепловых эффектах образования нитридов из компонентов в стандартных состояниях, азот прочно связывается, так как тепловой эффект определяется разностью вновь образованных и разрушенных связей.

Автор будет признателен за все замечания, пожелания и новые данные, которые могут дополнить или углубить знания о карбидах и нитридах элементов.

$\alpha$  — степень диссоциации  
 $a_i$  — активность компонента  
 $C_{p,i}$  — теплоемкость компонента при постоянном давлении  $p$   
 $D_0$  и  $D_{298}$  — энергии атомизации при 0 и 298 К, соответственно  
 $D_0, A_xB_y$  — энергия атомизации газообразного или кристаллического химического соединения  $A_xB_y$  при 0 К  
 $G_f^\circ$  — энергия Гиббса при Т К  
 $\Delta G_f^\circ$  — изменение энергии Гиббса реакций образования или разрушения химических соединений при Т К  
 $\Delta G_{298}^\circ$  — изменение энергии Гиббса процесса образования химических соединений из компонентов в стандартных состояниях при 298 К  
 $\Delta G_{s,T}^\circ$  — изменение энергии Гиббса процесса сублимации элементов или химических соединений при Т К  
 $\Delta G_{исп}$  — изменение энергии Гиббса процесса испарения элементов или химических соединений в заданном интервале температур  
 $\Delta G_{пл}$  — изменение энергии Гиббса процесса плавления элементов или химических соединений в заданном интервале температур  
 $(H_f^\circ - H_f^\circ)_i$  — энтальпия компонента  $i$  при нагреве от 298 до Т К  
 $(H_f^\circ - H_{298}^\circ)_i$  — энтальпия компонента  $i$  при нагреве от 298 до Т К  
 $\Delta H_f^\circ - \Delta H_{298}^\circ$  — изменение энтальпии системы при нагреве от 0 до Т К  
 $\Delta H_{f,T} - \Delta H_{298}$  — изменение энтальпии системы при нагреве от 298 до Т К  
 $\Delta H_{s,T}^\circ$  — теплота сублимации при Т К  
 $\Delta H_{исп}$  — теплота испарения  
 $\Delta H_{пл}$  — теплота плавления  
 $\Delta H_{f,T}^\circ$  — теплота образования химического соединения из компонентов в стандартных состояниях при Т К  
 $\Delta H_{f,298}^\circ$  — теплота образования химического соединения из компонентов в стандартных состояниях при 298 К  
 $k_{A_xB_y}$  — константа атомизации газообразного химического соединения  $A_xB_y$  на атомы А и В  
 $K_{A_xB_y}$  — константа образования химического соединения  $A_xB_y$  из компонентов А и В в стандартных состояниях  
 $[A/B]$  — соотношение компонентов А и В в газовой фазе  
 $[A/B]$  — соотношение компонентов А и В в конденсированной фазе  
 $p_i$  — давление компонента  $i$  в газовой фазе  
 $p_i^\circ$  — давление компонента  $i$  в насыщенном паре  
 $\Sigma p_{(x)}^\circ$  — суммарное давление насыщенного пара компонента  $i$  в газовой фазе  
 $\Sigma p$  — суммарное давление газовой фазы  
 $S_{f,i}^\circ$  — энтропия компонента  $i$  при Т К  
 $\Delta S_{f,i}^\circ$  — изменение энтропии компонента  $i$  при фазовых переходах  
 $\Delta S_f^\circ$  — изменение энтропии системы при химических реакциях в системе при Т К  
 $\Delta S_{298}^\circ$  — изменение энтропии системы при химических реакциях в системе при 298 К  
 $\Phi_f^\circ$  — приведенный термодинамический потенциал относительно 0 К  
 $\Phi_f^\circ$  — приведенный термодинамический потенциал относительно 298 К  
 $\Delta \Phi_f^\circ$  — изменение приведенного термодинамического потенциала при химических реакциях или фазовых переходах относительно 0 К  
 $\Delta \Phi_f^\circ$  — изменение приведенного термодинамического потенциала при химических реакциях или фазовых переходах относительно 298 К  
 $\Delta \Phi$  — усредненное изменение термодинамического потенциала для заданного интервала температур  
 $w_i$  — скорость испарения компонента  $i$   
 $\Sigma w$  — суммарная скорость испарения вещества

К основным термодинамическим константам относятся: тепловой эффект фазовых переходов элементов и химических соединений  $\Delta H$ , тепловой эффект, сопровождающий химические реакции образования соединений из компонентов в стандартных состояниях  $\Delta H_f^\circ, T$ ; энтропия элементов и химических соединений  $S_f^\circ$  и изменение энтропии при фазовых переходах и химических реакциях  $\Delta S_f^\circ$ ; изменение энергии Гиббса при фазовых переходах, при образовании и разрушении химических соединений  $\Delta G_f^\circ$ . Все константы зависят от температуры и изменяются в той или иной степени с изменением температуры, в зависимости от теплоемкости веществ, участвующих в реакции, в соответствии с основными принципами термодинамики.

Энтропия кристаллических веществ при 0 К равна нулю. Система в условиях равновесия стремится к минимуму энергии Гиббса:

$$\Delta G_T = \Delta G_f^\circ + RT \ln K, \quad (1.1)$$

где  $\Delta G_T$  — изменение избыточной энергии Гиббса системы, в условиях равновесия равно нулю;  $\Delta G_f^\circ$  — изменение энергии Гиббса системы при образовании химического соединения из компонентов в стандартных состояниях;  $K$  — константа равновесия между активностями (концентрациями) или парциальными давлениями компонентов системы, участвующими в химической реакции или фазовом переходе;  $T$  — температура, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Из уравнения (1.1) следует основное уравнение взаимосвязи между  $\Delta G_f^\circ$  и константой равновесия,

$$\Delta G_f^\circ = -RT \ln K. \quad (1.2)$$

Константа равновесия  $K$  для реакции  $aA + bB = cC + dD$  равна соотношению произведений активностей продуктов реакции  $a_C^\circ \cdot a_D^\circ$  и реагентов  $a_A^\circ \cdot a_B^\circ$ :

$$K = (a_C^\circ \cdot a_D^\circ) / (a_A^\circ \cdot a_B^\circ), \quad (1.3)$$

где  $a, b, c, d$  — стехиометрические коэффициенты взаимодействующих и образующихся компонентов;  $a_A, a_B, a_C$  и  $a_D$  — активности компонентов.

Активности компонентов могут быть выражены различно, в зависимости от выбора стандартного состояния компонентов системы. Для газообразных компонентов за стандартное состояние принимают давление  $p_A$ , равное 1 атм, 1 мм рт. ст. (1 торр) или 1 Па. Для конденсированных компонентов (твердых или жидких) принимается, что активность чистого компонента равна 1. Очевидно, что в реальных условиях активность чистого компонента должна быть равна 1, для растворов  $< 1$ . В случае образования растворов, особенно в металлургии для разбавленных растворов, за стандартное состояние часто принимают 1%-ный раствор компонента в каком-то растворителе например, в жидком железе. Следовательно, абсолютное значение константы равновесия, вычисленной по уравнению (1.3) и изменения энергии Гиббса по уравнению (1.2), зависит от выбора стандартных состояний и существенно различается при переходе от одних стандартных состояний к другим, так как переход от одних стандартных состояний к другим, в свою очередь, может быть выражен соответствующим изменением энергии Гиббса.

Некоторые исследователи используют уравнение (1.2) для оценки возможности протекания той или иной реакции, полагая, что реакция возможна только тогда, когда  $\Delta G_f^\circ$  приобретает отрицательное значение.



Очевидно, что такой подход является ошибочным. Из уравнения (1.2) следует, что при  $\Delta G^\circ = 0$   $\ln K = 0$  и  $K = 1$ . При  $\Delta G^\circ > 0$ ,  $\ln K < 0$  и  $K < 1$ . Отсюда следует, что в результате реакции или фазового перехода, изменение энергии Гиббса для которой положительно, не обеспечивается величина константы равновесия, равная или более единицы. Приведем в качестве примера испарение воды при комнатной температуре:

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{г}}; \Delta G^\circ = 42\,763 - 114,60 T \text{ Дж/моль}$$

$$(298,15 - 373,15 \text{ K}) [30];$$

$$\lg K = \lg p_{\text{H}_2\text{O}} = -2232,6/T + 5,983.$$

Давление пара воды выражено в атмосферах, а  $\Delta H$  — в Джоулях. Однако часто принято давление пара выражать в миллиметрах ртутного столба, тогда, учитывая что 1 атм = 760 мм рт. ст. для  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  испарения воды получим:  $\lg p_{\text{H}_2\text{O}} = -2232,6/T + 8,864$  мм рт. ст. (торр).

Если давление пара выражено в паскалях и  $\Delta H_{\text{исп}}$  — в Джоулях, то получим:  $\Delta G^\circ = 42\,763 - 210,36 T$  Дж/моль,  $\lg p_{\text{H}_2\text{O}} = -2232,6/T + 10,987$ .

При расчете тепловых эффектов и давлений пара переход от одних системных единиц (калорий, атмосфер) к другим (джоулям, паскалям) вызывает дополнительные усложнения. Если  $\Delta G^\circ$  выражено в калориях и  $p$  в атмосферах, уравнение для расчета  $\lg p$  имеет простой вид:  $\lg p = -\Delta G^\circ/4,576 T$ , где  $4,576 = R \cdot 2,303$  и  $R = 1,986$  кал/моль. Если  $\Delta G^\circ$  выражено в джоулях,  $p$  — в атмосферах, то  $\lg p = -\Delta G^\circ/19,146 T$ , где  $19,146 = R \cdot 2,303$ ,  $R = 8,31$  Дж/моль.

Если  $\Delta G^\circ$  выражено в джоулях,  $p$  — в паскалях, то  $\lg p = -\Delta G^\circ/19,146 T + \Delta \lg (1,01 \cdot 10^5)$ .

Если в реакции участвуют газообразные компоненты в продуктах и реагентах и давление выражено в паскалях, то переход от констант равновесия к стандартному изменению энергии Гиббса и обратно осложняется в еще большей мере.

Так, например, в рассматриваемой ранее реакции  $aA + bB = cC + dD$  дополнительное слагаемое имеет вид:

$$\Delta \lg (1,01 \cdot 10^5) = (c + d - a - b) \lg (1,01 \cdot 10^5).$$

В связи с этим при термодинамических расчетах констант и  $\Delta G^\circ$  рационально использовать давления газообразных компонентов в атмосферах. Это упрощает расчеты и уменьшает объем вычислений. Использование в качестве единиц энергии калорий, в свою очередь, несколько уменьшает объем вычислений, поскольку большая часть справочных изданий до настоящего времени выходит с использованием этих единиц. Однако переход от калорий к джоулям, как видно из приведенных уравнений, не приводит к появлению дополнительных слагаемых, поэтому может быть относительно просто осуществлен. При 25 °C (298,15 K) давление пара  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 23,75$  мм. рт. ст. [3] или 0,0313 атм. Изменение энергии Гиббса для испарения воды при 25 °C положительное  $\Delta G^\circ_{\text{исп}} = 8595$  Дж/моль.

Для скорости испарения воды  $[\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})]$  в вакууме по уравнению Лаишюра получим:  $\lg \omega_{\text{H}_2\text{O}} = 44,5 - p_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{18/298,15}$ , где  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  — в атмосферах. Решение этого уравнения дает  $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 0,342 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) = 12,32 \text{ м/ч}$ .

Таким образом, открытые источники воды на земле очень быстро бы испарились в условиях вакуума. Присутствие воздушной атмосферы существенно замедляет испарение воды из открытых водоемов, так как длина свободного пробега молекул воды в воздухе при давлении в 1 атм мала и коэффициент испарения, т.е. доля частиц, покидающих поверхность, составляет всего  $10^{-5} - 10^{-6}$  от числа испаряемых. Однако это уже другой эффект, а реакция испарения воды или фазовый переход воды из жидкого

в газообразное состояние несомненно протекает при положительном изменении энергии Гиббса, в условиях отсутствия торможения с высокими скоростями.

Изменение энергии Гиббса является функцией теплового эффекта и изменения энтропии системы:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T. \quad (1.4)$$

Тепловой эффект и изменение энтропии реакции, в свою очередь, связаны с температурой через теплоемкость реагентов и продуктов реакции. Теплоемкости реагентов и продуктов реакции в зависимости от температуры принято выражать функциями вида:  $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ . При расчетах реакции  $qA + pB = mC + nD$  необходимо знание температурных функций теплоемкостей компонентов:

$$\bar{C}_{p(A)} = a_1 + b_1 T + c_1 T^2 + d_1 T^{-2};$$

$$\bar{C}_{p(B)} = a_2 + b_2 T + c_2 T^2 + d_2 T^{-2};$$

$$\bar{C}_{p(C)} = a_3 + b_3 T + c_3 T^2 + d_3 T^{-2};$$

$$\bar{C}_{p(D)} = a_4 + b_4 T + c_4 T^2 + d_4 T^{-2}.$$

Из этих уравнений вычисляют температурную зависимость изменения теплоемкости веществ при реакции как разность теплоемкостей продуктов реакции и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов  $\Delta C_p = m\bar{C}_{p(C)} + n\bar{C}_{p(D)} - q\bar{C}_{p(A)} - p\bar{C}_{p(B)} = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ .

При этом

$$a = ma_3 + na_4 - qa_1 - pa_2;$$

$$b = mb_3 + nb_4 - qb_1 - pb_2;$$

$$c = mc_3 + nc_4 - qc_1 - pc_2;$$

$$d = md_3 + nd_4 - qd_1 - pd_2.$$

Тепловой эффект реакции при температуре  $T$  вычисляют по уравнению

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_0 + \int_0^T \Delta \bar{C}_p dT, \quad (1.5)$$

или, с учетом уравнения для  $\Delta \bar{C}_p$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_0 + 1/2 b T^2 + 1/3 c T^3 - d T^{-1}. \quad (1.6)$$

Поскольку температурная зависимость теплоемкости веществ приведена для температуры  $> 298,15 \text{ K}$  (в дальнейшем для упрощения принято 298 K), то тепловой эффект в уравнениях (1.5) и (1.6), отнесенный к температуре 0 K, является условным, полученным в результате экстраполяции уравнения для теплоемкости на нулевую температуру. Действительные теплоемкости при 298 K отличаются от полученных по указанному уравнению, поэтому для установления зависимости теплового эффекта по уравнению (1.6) необходимо знать его величину при какой-то температуре, обычно известен тепловой эффект при 298 K. Подставляя величину  $\Delta H^\circ_{298}$  определяем по уравнению (1.6)  $\Delta H^\circ_0$ . Реальный тепловой эффект при 0 K может быть определен по разности энтальпий ( $H^\circ_{298} - H^\circ_0$ ) продуктов реакции и реагентов с соответствующими стехиометрическими коэффициентами, вычитаемой из теплового эффекта реакции при 298 K:

$$\Delta H^\circ_0 = \Delta H^\circ_{298} + q(H^\circ_{298} - H^\circ_0) A + p(H^\circ_{298} - H^\circ_0) B - m(H^\circ_{298} - H^\circ_0) C - n(H^\circ_{298} - H^\circ_0) D, \quad (1.7)$$

где  $(H_{298}^0 - H_0^0)_i$  — энтальпии компонентов  $A, B, C, D$ , участвующих в реакции.

Очевидно, что уравнение (1.6) можно получить лишь для интервала температур, в котором ни один из компонентов не изменяет своего агрегатного состояния. При переходе одного из компонентов в другое агрегатное состояние учитывают тепловой эффект этого перехода и составляют новое балансовое уравнение для  $\Delta C_p$  и  $\Delta H_f^\circ$ .

Энтродия кристаллических веществ, как отмечено выше, при 0 К, в соответствии с постулатом Планка, равна нулю. В справочниках, как правило, приводится энтродия при 298 К. Изменение энтродии приведенной выше реакции при 298 К вычисляют по уравнению

$$\Delta S_{298}^\circ = qS_{298}^\circ(C) + pS_{298}^\circ(D) - mS_{298}^\circ(A) - nS_{298}^\circ(B).$$

Изменение энтродии при произвольной температуре  $T$ , при которой все компоненты еще не изменяют агрегатного состояния, вычисляют по уравнению:

$$\Delta S_f^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (1.8)$$

Учитывая уравнение для  $\Delta C_p$ , получим:

$$\Delta S_f^\circ = \Delta S_{298}^\circ + a \ln T + bT + \frac{1}{2}cT^2 - \frac{1}{2}dT^{-2} - a \ln 298 - \frac{1}{2}c298^2 + \frac{1}{2}d/298^2 = \Delta S_{298}^\circ + a \ln T + bT + \frac{1}{2}cT^2 - \frac{1}{2}dT^{-2} - A, \quad (1.9)$$

где  $A$  — величина, не зависящая от температуры.

Подставляя  $\Delta H_f^\circ$  и  $\Delta S_f^\circ$  в уравнение (1.4), получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= \Delta H_0^\circ + aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 - dT^{-1} - \Delta S_{298}^\circ T - \\ &- aT \ln T - bT^2 - \frac{1}{2}cT^3 + \frac{1}{2}dT^{-1} - AT = \Delta H_0^\circ + aT - \\ &- \Delta S_{298}^\circ T - \frac{1}{2}bT^2 - \frac{1}{6}cT^3 - aT \ln T - \frac{1}{2}dT^{-1} - AT. \end{aligned}$$

Объединяя слагаемые с  $T$ , т. е.  $a - A - \Delta S_{298}^\circ = j$ , получим:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_0^\circ - aT \ln T - \frac{1}{2}bT^2 - \frac{1}{6}cT^3 - \frac{1}{2}dT^{-1} + jT. \quad (1.10)$$

В связи со сложностью приведенных выше уравнений для  $\Delta G_f^\circ$  и недостаточной точностью экспериментальных данных для тепловых эффектов и температурных зависимостей теплоемкостей реагентов очень часто используют более простые уравнения:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H - \Delta ST. \quad (1.11)$$

В уравнении (1.11) для ограниченного отсутствием превращений компонентов интервала температур величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  принимают постоянными. Однако такой подход не всегда является достаточно корректным. Расчеты могут быть существенно упрощены при использовании метода, предложенного М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом [31]. Исходное уравнение для изменения энергии Гиббса авторы работы [31] записывают в виде:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p dT, \quad (1.12)$$

Функция теплоемкости  $\Delta \bar{C}_p$  характеризуется приведенным выше уравнением. Тогда при подстановке  $\Delta \bar{C}_p$  в уравнение (1.12) получим:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T a dT - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T b T dT -$$

$$- T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T c T^2 dT - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T d T^{-2} dT.$$

Вынося величины  $a, b, c, d$  из-под знака интеграла и разделив на  $T$ , получим:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_f^\circ}{T} &= \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} - \Delta S_{298}^\circ - a \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T dT - b \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T dT - c \int_{298}^T T^2 dT - \\ &- d \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^{-2} dT. \end{aligned}$$

Указанные интегралы соответственно равны

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1;$$

$$M_1 = \frac{1}{2T} (T - 298,15)^2; \quad (1.13)$$

$$M_2 = \frac{T^2}{6} + \left( \frac{298,15}{3T} \right) - \left( \frac{298,15}{2} \right)^2;$$

$$M_{-2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right)^2.$$

Уравнение для  $\Delta G_f^\circ$  примет вид:

$$\frac{\Delta G_f^\circ}{T} = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} - \Delta S_{298}^\circ - (aM_0 + bM_1 + cM_2 + dM_{-2}). \quad (1.14)$$

Значения интегралов по уравнениям (1.13) вычислены и приведены в ряде изданий [9, 31, 32].

В последнее время для вычисления констант равновесия все более широкое распространение получает метод расчета с использованием приведенных термодинамических потенциалов [8, 11, 15, 19, 24, 29].

Термодинамические функции газов могут быть теоретически рассчитаны по статистическим суммам состояния. Статистическую сумму по состояниям молекул и одноатомных газов можно определить из уравнения [28]:

$$Q = \sum p_i \exp \left( - \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{kT} \right), \quad (1.15)$$

где  $\epsilon_i$  — энергия  $i$ -того уровня молекулы (атома);  $\epsilon_0$  — энергия уровня, соответствующего минимальным значениям квантовых чисел;  $p_i$  — статистическая доля  $i$ -того уровня;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура, К.

Термодинамические функции идеального газа связаны с величиной  $Q$  следующими зависимостями:

$$S_f^\circ = R \ln \frac{Q}{N} + RT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p; \quad (1.16)$$

$$H_f^\circ = H_0^\circ + RT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p; \quad (1.17)$$

$$G_f^\circ = H_0^\circ + RT \ln \frac{Q}{N}; \quad (1.18)$$

$$C_p = 2RT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p + RT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_p \quad (1.19)$$

где  $H_0^\circ$  — энтальпия газа при 0 К;  $N$  — число Авагадро. Исключая произвольную из уравнений (1.16) и (1.17), получим:

$$S_T^\circ - \frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T} = R \ln \frac{Q}{N} = \Phi_T^\circ. \quad (1.20)$$

Величину, определенную уравнением (1.20), называют *приведенным термодинамическим потенциалом*, или для упрощения *приведенным потенциалом*\*

Из уравнений (1.16—1.19) видно, что теоретические расчеты термодинамических констант через статистические суммы по состояниям позволяют определять только разности значений энтальпии  $H_T^\circ$  и термодинамического потенциала  $G_T^\circ$  при различных температурах, например, между данной  $T$  и 0 К. Но в термодинамических расчетах химических реакций необходимы измерения указанных величин в результате реакций, протекающих в системе при изменении температуры системы. Для константы равновесия с использованием приведенного потенциала получаем следующее простое уравнение:

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = -\frac{\Delta G_T^\circ - \Delta H_0^\circ}{T} - \frac{\Delta H_0^\circ}{T} = \Delta \Phi_T^\circ - \frac{\Delta H_0^\circ}{T}, \quad (1.21)$$

где  $\Delta H_0^\circ$  — изменение энтальпии при 0 К в результате химической реакции;  $\Delta \Phi_T^\circ$  — изменение приведенного потенциала при  $T$ , К.

Изменение энтальпии в результате диссоциации молекул на атомы при 0 К, равное энергии связи атомов в молекуле, или энергии диссоциации молекулы на атомы, обычно обозначаемое  $D_0$ , приводится во многих справочниках. Энтальпию перехода веществ из конденсированного состояния в газообразное при температурах 0 и 298 К обозначают соответственно  $\Delta H_{S,0}^\circ$  и  $\Delta H_{S,298}^\circ$ .

В справочной литературе [24, 28] имеется значительное число данных для  $\Phi_T^\circ$ ,  $S_T^\circ$ ,  $H_T^\circ - H_0^\circ$ ,  $\Delta G_T^\circ$  и  $\lg K_p$ .

Однако в справочниках [24, 28] приведены не все константы, которые необходимы для анализа металлургических процессов. В ряде случаев пользуются другим приведенным потенциалом, который может быть выражен формулой [8, 10—12]:

$$\Phi_T'' = -\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} = \Phi_T^\circ + \frac{H_{298}^\circ - H_0^\circ}{T}. \quad (1.22)$$

Тогда для константы равновесия получим:

$$R \ln K_p = \Delta \Phi_T'' = \Delta \Phi_T^\circ - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T}. \quad (1.23)$$

При температуре 298 К

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ. \quad (1.24)$$

Отсюда следует, что

$$\Delta \Phi_{298}'' = \Delta S_{298}^\circ. \quad (1.25)$$

Из уравнений (1.22) и (1.25) получим

$$\Delta H_{298}^\circ - \Delta H_0^\circ = 298 (\Delta \Phi_{298}^\circ - \Delta S_{298}^\circ). \quad (1.26)$$

В справочниках [11, 15, 19, 24] для ряда веществ приведены  $\Phi_T^\circ$  и  $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ . Уравнение (1.26) может быть использовано для расчетов  $\Phi_T^\circ$  и  $\Delta \Phi_T^\circ$  по  $\Phi_T^\circ$  и  $\Delta \Phi_T^\circ$  и наоборот.

Из уравнений (1.20) и (1.23) следует:

$$\Delta \Phi_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + (aM_0 + bM_1 + cM_2 + dM_{-2}). \quad (1.27)$$

Таким образом,  $\Delta \Phi_T^\circ$  можно вычислить по значениям стандартных энтропий и теплоемкостей компонентов.

Необходимо остановиться на различии констант, приводимых в различных справочниках. В фундаментальном справочнике [28] под редакцией В. П. Глушко в четырех вышедших томах приведены термодинамические константы для следующих элементов: О, Н (D, T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, N, S, P и их соединений (т. I). Элементы групп VIB C, Si, Ge, Sn, Pb и их соединений с элементами, приведенными в т. I, даны в т. II. Данные для элементов групп IIA и IIIB и их соединений приведены в т. III. В т. IV [28] приведены термодинамические константы 20 элементов групп III—VIA Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, щелочных элементов, трех актиноидов (тория, урана, плутония) и ряда их химических соединений. Таким образом, в справочнике [28] приведены термодинамические константы 50 элементов и их химических соединений. Для газообразных соединений в справочнике [28] приведены константы атомизации, а для конденсированных химических соединений даны либо давления насыщенного пара молекул конденсированного соединения, либо константы атомизации — перехода из конденсированного состояния в одноатомные газы, составляющих это соединение элементов.

В работе [29] подробно проанализированы термодинамические константы атомизации газообразных химических соединений и для изменения приведенных термодинамических потенциалов, путем статистической обработки двух-, трех-, четырех- и пятиатомных газообразных соединений при их атомизации, получены следующие температурные зависимости изменения приведенных термодинамических потенциалов  $\Delta \Phi_T^\circ$  для интервала температур от 1000 до 3000 К. Для двухатомных молекул, кроме молекул, содержащих водород, Дж/(моль · К):

$$\Delta \Phi_T^\circ = 92,9 + 4,3 \cdot 10^{-5} D_0 - 12\,720/T. \quad (1.28)$$

Для двухатомных соединений с водородом, Дж/(моль · К):

$$\Delta \Phi_T^\circ = 75 + 8,0 \cdot 10^{-5} D_0 - 15\,900/T. \quad (1.29)$$

Для трехатомных молекул, Дж/(моль · К):

$$\Delta \Phi_T^\circ = 206 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0 - 22\,100/T. \quad (1.30)$$

Для четырехатомных молекул, Дж/(моль · К):

$$\Delta \Phi_T^\circ = 318 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0 - 30\,500/T. \quad (1.31)$$

Для пятиатомных молекул, Дж/(моль · К):

$$\Delta \Phi_T^\circ = 450 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0 - 40\,800/T. \quad (1.32)$$

Для шести и восьмиатомных молекул в результате подобной обработки получены уравнения [1], Дж/(моль · К):

$$\Delta \Phi_T^\circ = 555 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0 - 43\,350/T; \quad (1.33)$$

$$\Delta \Phi_T^\circ = 753 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0 - 50\,210/T. \quad (1.34)$$

\* В английской литературе эту величину называют функцией энергии Гиббса.

Для констант диссоциации газов на одноатомные газы с использованием уравнений (1.28) — (1.34) получим, Дж/(моль · К):

$$R \ln K'_2 = -\frac{(D_0 + 12\,720)}{T} + 92,9 + 4,3 \cdot 10^{-5} D_0; \quad (1.35)$$

$$R \ln K'_{2(H)} = -\frac{(D_0 + 15\,900)}{T} + 75 + 8 \cdot 10^{-5} D_0; \quad (1.36)$$

$$R \ln K'_3 = -\frac{(D_0 + 22\,100)}{T} + 206 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0; \quad (1.37)$$

$$R \ln K'_4 = -\frac{(30\,500 + D_0)}{T} + 318 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0; \quad (1.38)$$

$$R \ln K'_5 = -\frac{(D_0 + 40\,800)}{T} + 450 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0; \quad (1.39)$$

$$R \ln K'_6 = -\frac{(D_0 + 43\,350)}{T} + 555 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0; \quad (1.40)$$

$$R \ln K'_8 = -\frac{(D_0 + 50\,210)}{T} + 753 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0. \quad (1.41)$$

Константы диссоциации в уравнениях (1.35) — (1.41) записаны для разнородных атомов, но они выведены и могут быть использованы для любых сочетаний одинаковых и разнородных атомов.

Приведенные выше уравнения имеют определенный разброс от средних значений, которые по ним определяются. Приведенные потенциалы для галондных и сульфидных соединений, как правило, несколько выше, а для водородных ниже, рассчитываемых по уравнениям (1.29) — (1.34). Однако эти отклонения даже для многоатомных молекул не превышают 20 Дж/(моль · К).

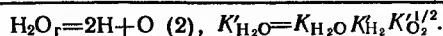
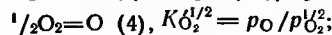
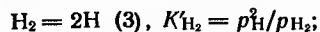
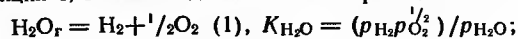
Давления компонентов газовой фазы во всех случаях выражены в атмосферах; переход к паскалям приводит к существенным осложнениям и возможен только после конечных расчетов парциальных давлений (если в этом есть необходимость).

Константы диссоциации газообразных молекул в уравнениях (1.35) — (1.41), как и в справочнике [28], выражены при помощи давлений одноатомных газов. Запись констант в таком виде удобна для термодинамического анализа газовой фазы как самостоятельной, так и в условиях равновесия с одной или несколькими конденсированными фазами, как показано ниже на ряде примеров.

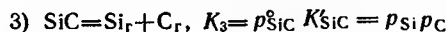
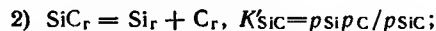
В большинстве других справочников [11, 15, 19, 24] термодинамические константы образования химических соединений, в том числе и газообразных химических соединений, определяют таким образом, что исходные компоненты, из которых образуется химическое соединение, принимают в обусловленных стандартных состояниях. Для элементов за стандартное принимают их состояние (кристаллическое, жидкое или газообразное), в котором при данной температуре и давлении стабильно существует данный элемент. При этом для газообразных элементов, существующих в обычных условиях в молекулярной форме, за стандартное состояние обычно принято давление этого газа, равное 1 атм.

Так, например, диссоциация водяного пара на компоненты в стандартных состояниях обычно рассматривается в результате реакции 1:  $H_2O_g = H_2 + 1/2 O_2$ . Константа равновесия этой реакции  $K_{H_2O} = (p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}) / p_{H_2O}$ . В справочнике [28] приведены константы диссоциации водяного пара на одноатомные газы, т. е. для реакции 2:  $H_2O_g = 2H +$

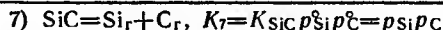
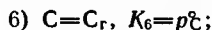
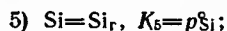
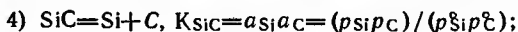
$+ O$ ,  $K'_{H_2O} = (p_H^2 \cdot p_O) / p_{H_2O}$ . Очевидно, что суммарная реакция 2, кроме реакции 1, включает дополнительные реакции:



Отсюда, зная константы атомизации  $O_2$  и  $H_2$  на атомарные газы  $O$  и  $H$ , можно рассчитать как константу атомизации водяного пара по константе образования его из компонентов в стандартных состояниях ( $K_{H_2O}$  — обратная величина константы образования водяного пара из компонентов в стандартных состояниях), так и по константе атомизации рассчитать константу  $K_{H_2O}$ . В случае образования газообразных соединений из элементов в справочнике [28] приведены константы фазового перехода химического соединения из конденсированного состояния в газообразное и константы диссоциации газообразного соединения на одноатомные газы. Рассмотрим это на примере карбида кремния. В таблицах справочника [28] приведены константы следующих реакций:



В других справочниках приведены константы следующих реакций:



Конечный результат по суммарным реакциям 3 и 7 один и тот же, в обоих случаях реакции атомизации конденсированного карбида кремния и по данным таблиц справочника [28] можно рассчитать константу образования карбида кремния из компонентов в стандартных состояниях

$$K_{\text{SiC}} = (p_{\text{SiC}} K'_{\text{SiC}}) / (p_{\text{Si}} p_{\text{C}}) \quad (1.42)$$

и изменения энергии Гиббса для этой реакции

$$\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}; \quad \Delta G^\circ = RT \ln \left( \frac{p_{\text{SiC}} K_{\text{SiC}}}{p_{\text{Si}} p_{\text{C}}} \right). \quad (1.43)$$

Расчет  $\Delta G^\circ$  образования карбида кремния по уравнению (1.43) для интервалов температур 1000—1690 и 1690—1996 К [28] дает

$$\Delta G^\circ_{\text{SiC}} = -70\,710 - 2,347T \quad (1000 - 1690 \text{ К});$$

$$\Delta G^\circ_{\text{SiC}} = -120\,710 + 27,247T \quad (1690 - 1996 \text{ К}). \quad (1.44)$$

По данным других справочников абсолютные значения  $\Delta G^\circ$  для образования карбидов кремния из компонентов в стандартных состояниях существенно различаются. Ближе других к полученным уравнениями данные [11] и [19], но и они на 8—12 кДж/моль менее отрицательные, чем по уравнениям (1.44). Основное различие заключается в энтропийной составляющей.

Таким образом, значения констант работы [28] могут быть использованы как непосредственно в расчетах, так и для вычисления термодинамических констант относительно компонентов в стандартных состояниях.

## Глава 2

# ТЕОРИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

## 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Основоположником теории термической диссоциации химических соединений по праву считают А. А. Байкова, который еще в 20-е годы изложил основные принципы [33]. По А. А. Байкову [33], термическая диссоциация представляет собой разложение сложных химических соединений, которое происходит с изменением температуры только под действием теплоты. Однако такое представление является не вполне точным. Температура влияет на разложение химического соединения на составные части, но она лишь меняет степень диссоциации. Диссоциация имеет место при всех температурах. Повышение температуры не создает процесса разложения, а только изменяет его количественное проявление, т. е. оксиды представляют собой систему, которая находится всегда в состоянии диссоциации. Из этого сформулированного А. А. Байковым понятия термической диссоциации химических соединений следует, что диссоциация оксидов, как и других химических соединений, является их внутренним свойством, не зависящим от внешних условий, а внешние условия, в частности температура, при повышении только усиливают процесс диссоциации.

По А. А. Байкову направление процесса диссоциации химического соединения определяется содержанием в веществе одного или другого компонента: вещество разлагается и выделяет компонент, содержащийся в нем в большом количестве [33].

Эта формулировка термической диссоциации правильно отражает феноменологическую сторону явления, но она недостаточно точна. Вещество — понятие более обширное, чем химическое соединение. При рассмотрении термической диссоциации учитывают появление газовой фазы и для конденсированного химического соединения — переход тех или иных его компонентов в газовую фазу. Равновесие данного конденсированного химического соединения с газовой фазой может быть таким, что в газовую фазу будет преимущественно переходить один из компонентов. Тогда конденсированная фаза будет обедняться одним и обогащаться другими компонентами, при этом будут изменяться и равновесные давления компонентов. Такой случай может иметь место для химических соединений с областями гомогенности. При потере одного из компонентов, обогащение конденсированной фазы другим компонентом возможно до достижения границы области гомогенности, либо состава, переход которого в газовую фазу будет конгруэнтным. В первом случае, в результате преимущественного перехода одного из компонентов химического соединения, создаются условия для появления в системе новой фазы в конденсированном состоянии с большей концентрацией малолетучего компонента и установлением равновесия между исходным соединением состава границы области гомогенности и новым химическим соединением или элементом той или иной степени чистоты.

В случае изменения состава исходного химического соединения, закан-

чивающегося достижением состава, переход которого в газовую фазу будет конгруэнтным, то для появления новой фазы в конденсированном состоянии не создается условий.

Если химические соединения не имеют области гомогенности, то они диссоциируют без изменения исходного состава (если пренебречь необходимой степенью пересыщения для образования новой фазы в дисперсном состоянии) с образованием новой фазы, богатой менее летучим компонентом. Если условия для появления новой фазы в результате диссоциации не обеспечиваются, то имеет место конгруэнтный переход химического соединения из конденсированного состояния в газообразное. Условие, необходимое для появления новой фазы в конденсированном состоянии, определяется правилом фазовых равновесий, равенством химических потенциалов газовой и конденсированной фаз.

Отсюда можно заключить, что новая фаза в конденсированном состоянии в результате термической диссоциации химического соединения может появиться в том случае, если в газовой фазе по меньшей мере достигается давление ее насыщенного пара. Если в газовой фазе в результате диссоциации не достигается давления насыщенного пара ни одной из новых конденсированных фаз, тогда они, очевидно, не имеют условий для образования и термическая диссоциация приобретает характер конгруэнтного перехода химического соединения из конденсированного состояния в газообразное, такой состав еще принято называть *azeotropным*. Конгруэнтный переход из конденсированного состояния в газообразное для жидкостей в XIX в. был изучен Д. П. Коноваловым.

Второй закон Коновалова для конгруэнтного испарения жидкостей гласит, что давление газовой фазы в зависимости от состава жидкости при конгруэнтном переходе имеет экстремум.

Очевидно следует различать два предельных случая испарения веществ с минимумом и с максимумом суммарного давления газовой фазы в зависимости от состава системы. Минимум суммарного давления газовой фазы над конденсированной характеризует наибольшую стабильность конденсированной фазы и соответствует минимуму энергии Гиббса у конденсированной системы, к чему стремится любая система в условиях равновесия. Однако поскольку наиболее стабильным состоянием любой системы, образуемой двумя элементами, может быть при заданной температуре только одно, то только одно химическое соединение в системе при заданной температуре может иметь минимум суммарного давления газовой фазы при конгруэнтном характере перехода из конденсированного состояния в газообразное.

Максимум суммарного давления газовой фазы характеризует наибольшую нестабильность конденсированной фазы относительно газовой фазы. Проявление максимума давления газовой фазы над конденсированной в зависимости от состава конденсированной фазы обусловлено образованием газообразного химического соединения, тождественного составу конденсированной фазы. Эта разновидность конгруэнтного перехода, как правило, проявляется у растворов, образованных из нескольких химических соединений, одно из которых является наиболее летучим. Кроме того, конгруэнтным переходом из конденсированного состояния в газообразное обладают молекулярные конденсированные химические соединения, переход которых в газовую фазу происходит без диссоциации на компоненты. Этим свойством обладают многие жидкости и кристаллические химические соединения, испарение или сублимация которых происходит при относительно невысоких температурах. Типичными представителями этого класса являются вода, многие органические соединения, галогенные и другие химические соединения.

При повышенных и высоких температурах практически все химические соединения в газовой фазе в той или иной степени диссоциируют с образо-

ванием атомарных газов и молекул, отличных по соотношению компонентов от химического соединения в конденсированной фазе. Испарение или возгонка химических соединений без разложения на другие компоненты является элементарным процессом, и он учитывается совместно с другими процессами перехода из конденсированной фазы в газовую. При высоких температурах наибольший практический интерес представляет выявление наиболее стабильных химических соединений, переход которых из конденсированного состояния в газообразное является конгруэнтным и соответствует минимуму энергии Гиббса в системе.

Теория термической диссоциации химических соединений, образованных из конденсированного и газообразного компонентов, термодинамический анализ оксидных систем от водорода до урана приведены в работе [1]. Поскольку простые карбиды, как правило, образуются из двух элементов, стандартные состояния которых являются твердыми или жидкими, ниже рассмотрены особенности диссоциации таких соединений.

## 2. ДИССОЦИАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ КОМПОНЕНТОВ, КОНДЕНСИРОВАННЫХ В СТАНДАРТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

К этому виду химических соединений, в первую очередь, относятся карбиды, силициды, бориды, интерметаллические соединения и другие, образованные из двух компонентов, стандартное состояние которых является конденсированным, т. е. твердым или жидким. Для химических соединений этого класса характерно наличие областей гомогениости.

При анализе процессов диссоциации соединений этого класса изменения энергии Гиббса образования их из компонентов в стандартных состояниях и константы равновесия выражают через активности компонентов, т. е. например, для карбида  $MeC$ , можно записать:

$$\Delta G^\circ = RT \ln a_{MeC} \quad (2.1)$$

где  $a_C$  и  $a_{Me}$  — активности углерода и элемента  $Me$ , выраженные в долях от чистых элементов;  $\Delta G^\circ_T$  — изменение энергии Гиббса при образовании карбида  $MeC$  из твердого графита и элемента  $Me$  в стандартном состоянии (твердом или жидком).

Для анализа газовой фазы над карбидом  $MeC$  необходимо активности компонентов в конденсированном состоянии выразить через парциальные давления газообразных компонентов:

$$a_C = p_C/p_C^\circ \text{ и } a_{Me} = p_{Me}/p_{Me}^\circ,$$

где  $p_C$  и  $p_{Me}$  — парциальные давления компонентов над карбидом  $MeC$ ;  $p_C^\circ$  и  $p_{Me}^\circ$  — давления насыщенного пара атомарного углерода над графитом и элемента  $Me$ . Однако известно, что газовая фаза над графитом наряду с атомарным углеродом содержит молекулярные комплексы  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$ , константы диссоциации которых  $K'_{C_2} = p_C^\circ/p_{C_2}$ ;  $K'_{C_3} = p_C^\circ/p_{C_3}$ ;  $K'_{C_4} = p_C^\circ/p_{C_4}$  и  $K'_{C_5} = p_C^\circ/p_{C_5}$  известны для широкого интервала температур [28]. Молекулярные комплексы в газовой фазе, как приведено выше, могут образовывать и многие другие элементы, в том числе и компонент  $Me$ , поэтому в общем случае это необходимо учитывать. Предположим, что и компонент  $Me$  в газовой фазе в насыщенном паре имеет молекулы  $Me_2$  и  $Me_3$ , константы диссоциации которых соответственно равны  $K'_{Me_2} = p_{Me}^\circ/p_{Me_2}$  и  $K'_{Me_3} = p_{Me}^\circ/p_{Me_3}$ . Таким образом, при наличии термодинамических констант изменения энергии Гиббса образования карбида из компонентов в стандартных состояниях  $\Delta G^\circ_{MeC}$ , изменения энергий Гиббса перехода  $C$  и  $Me$  из конденсированного состояния в одноатомные газы и констант диссоциа-

ции газообразных молекул имеется возможность для задания температуры выразить состав газовой фазы над карбидом через одну переменную величину, например, через давление атомарного газа компонента  $Me$

$$\Sigma p_{MeC} = p_{Me} + p_{Me_2} + p_{Me_3} + p_C + p_{C_2} + p_{C_3} + p_{C_4} + p_{C_5} \quad (2.2)$$

Давление атомарного углерода получим из следующих данных

$$a_C = K_{MeC}/a_{Me} = K_{MeC}p_{Me}^\circ/p_{Me} \text{ или } p_C = K_{MeC}p_C^\circ p_{Me}^\circ/p_{Me} = A/p_{Me}, \quad (2.3)$$

где  $A$  — новая константа.

Отсюда для  $p_{C_2}$ ,  $p_{C_3}$ ,  $p_{C_4}$  и  $p_{C_5}$  получим:

$$p_{C_2} = A^2/K'_{C_2}p_{Me}^\circ; \quad p_{C_3} = A^3/K'_{C_3}p_{Me}^\circ; \quad p_{C_4} = A^4/K'_{C_4}p_{Me}^\circ \text{ и } p_{C_5} = A^5/K'_{C_5}p_{Me}^\circ.$$

Соответственно для  $p_{Me_2}$  и  $p_{Me_3}$   $p_{Me_2} = p_{Me}^\circ/K'_{Me_2}$ ;  $p_{Me_3} = p_{Me}^\circ/K'_{Me_3}$ .

Подставляя в уравнение (2.2), получим

$$\Sigma p_{MeC} = p_{Me} + p_{Me}^\circ/K'_{Me_2} + p_{Me}^\circ/K'_{Me_3} + A/p_{Me} + A^2/K'_{C_2}p_{Me}^\circ + A^3/K'_{C_3}p_{Me}^\circ + A^4/K'_{C_4}p_{Me}^\circ + A^5/K'_{C_5}p_{Me}^\circ. \quad (2.4)$$

Компоненты  $C_4$  и  $C_5$  при давлениях газовой фазы ниже точки кипения графита содержатся в насыщенном паре в малых количествах и при активностях углерода  $<1$  их давления убывают пропорционально активностям в четвертой и пятой степени, соответственно, поэтому присутствие этих компонентов в газовой фазе, как правило, можно не учитывать.

В большом числе случаев можно пренебрегать и наличием полимеров элемента  $Me$ . Тогда уравнение (2.4) существенно упрощается. Для установления конгруэнтности необходимо провести анализ уравнения (2.4) на наличие экстремума, т. е. определить первую производную по парциальному давлению компонента  $Me$  и приравнять ее нулю

$$\frac{\partial \Sigma p_{MeC}}{\partial p_{Me}} = 1 + 2p_{Me}/K'_{Me_2} + 3p_{Me}^\circ/K'_{Me_3} - A/p_{Me}^2 - 2A^2/K'_{C_2}p_{Me}^\circ - 3A^3/K'_{C_3}p_{Me}^\circ - 4A^4/K'_{C_4}p_{Me}^\circ - 5A^5/K'_{C_5}p_{Me}^\circ. \quad (2.5)$$

Если умножить все члены уравнения (2.5) на  $p_{Me}$  и снова выразить через давления компонентов газовой фазы, то получим

$$p_{Me} + 2p_{Me_2} + 3p_{Me_3} = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3} + 4p_{C_4} + 5p_{C_5}. \quad (2.6)$$

Уравнение (2.6) соответствует равновесному конгруэнтному переходу карбида  $MeC$  из конденсированного состояния в газообразное, поскольку левая его часть  $\Sigma p_{Me}$  равна суммарному давлению компонента  $Me$ , приведенному к одноатомному газу, а правая часть — суммарному давлению углерода  $\Sigma p_C$ , приведенному к одноатомному газу углерода, соответственно, т. е.

$$\Sigma p_{Me} = \Sigma p_C. \quad (2.7)$$

Уравнения (2.5) — (2.7), таким образом, характеризуют конгруэнтный переход стехиометрического карбида  $MeC$  из конденсированного состояния в газообразное. Определим знак второй производной от суммарного давления:

$$\frac{\partial^2 (\Sigma p_{MeC})}{\partial p_{Me}^2} = 2/K'_{Me_2} + 6p_{Me}/K'_{Me_3} + 2A/p_{Me}^3 + 6A^2/K'_{C_2}p_{Me}^\circ + 12A^3/K'_{C_3}p_{Me}^\circ + 20A^4/K'_{C_4}p_{Me}^\circ + 30A^5/K'_{C_5}p_{Me}^\circ.$$



Очевидно, что вторая производная положительна, а это означает, что при конгруэнтном переходе имеет место минимум суммарного давления газовой фазы над карбидом. Однако это не означает еще реальности конгруэнтного перехода во всех случаях. Необходимо по уравнению (2.5), которое перепишем в следующем виде

$$3p_{Me}^3/K_{Me_3} + 2p_{Me}^2/K_{Me_2} + p_{Me} = 5A^5/K_{C_5} + 4A^4p_{Me}/K_{C_4} + 3A^3p_{Me}^2/K_{C_3} + 2A^2p_{Me}^3/K_{C_2} + Ap_{Me}^4, \quad (2.8)$$

вычислить парциальное давление  $p_{Me}$  и по уравнению (2.3) вычислить парциальное давление  $p_C$ . Если эти давления ( $p_{Me}$ ,  $p_C$ ) ниже давлений насыщенных паров элемента ( $p_{Me}^*$ ) и углерода ( $p_C^*$ ), то реализуется конгруэнтный переход стехиометрического карбида  $MeC$  из конденсированного состояния в газообразное при заданной температуре.

Если одно из этих давлений в результате такого расчета выше давления насыщенного пара, то диссоциация карбида протекает с образованием новой конденсированной фазы  $Me$  или  $C$  и газовую фазу необходимо рассчитывать по равновесию над конденсированными фазами  $Me - MeC$  или  $MeC - C$ . Расчет диссоциации по уравнениям (2.4) — (2.8) применим для химических соединений типа карбидов, силицидов, интерметаллических соединений и им подобных химических соединений без областей гомогенности. Однако, как отмечалось выше, эти классы соединений имеют, как правило, области гомогенности существенной протяженности по концентрациям и их состав можно выразить формулой  $MeC_y$ . Для монокарбидов, например, область гомогенности, как правило, простирается для  $y$  от 0,5—0,6 до 1. Изменение энергии Гиббса таких карбидов обычно записывают как для стехиометрических соединений, изменение энергии Гиббса образования карбида из компонентов в стандартных состояниях во всей области гомогенности принимают постоянным. Если в системе  $Me-C$  только один карбид  $MeC$  и растворимость углерода в твердом компоненте  $Me$  невелика, то для двухфазной системы  $Me-MeC$   $a_{Me} = 1$ , а активность углерода  $a_C = K_{MeC}$ , для двухфазного равновесия  $MeC - C$ ,  $a_C = 1$  и  $a_{Me} = K_{MeC}$ .

В области гомогенности активности компонентов изменяются в противоположных направлениях:  $a_{Me}$  от 1 до  $K_{MeC}$ , а  $a_C$  от  $K_{MeC}$  до 1. Типичными примерами таких систем являются:  $Ti-C$ ;  $Zr-C$ ;  $Ni-C$ . При температурах выше точки плавления металлов активность металла на левой стороне карбида рассчитывают по линии ликвидуса при заданной температуре, с соответствующей корректировкой для активности углерода по константе образования, т. е.  $a_C = K_{MeC}/a_{Me}^*$ , где  $a_{Me}^*$  — активность металла в жидком растворе на линии ликвидуса. Составы паровой фазы на двухфазных границах рассчитываются с использованием соответствующих констант. В области гомогенности закономерность изменения активности компонентов в значительном числе случаев можно описать уравнениями вида [34]

$$\lg a_{Me} = B' - cy^2; \lg a_C = cy^2 - D'; \quad (2.9)$$

$$\lg p_{Me} = B - cy^2; \lg p_C = cy^2 - D, \quad (2.10)$$

где  $y$  — равен молярному отношению  $C/Me$ . Взаимосвязь между коэффициентами  $B'$  и  $D'$  следующей  $\lg a_{Me} = \lg K_{MeC} = B' - D'$  и, соответственно, между коэффициентами  $B$  и  $D$   $\lg p_{Me} p_C = \lg A = \lg K_{MeC} p_{Me}^* p_C^* = B - D$ . Если известно, что при  $y_0$   $a_{Me} = 1$ , то из уравнения (2.9) получим

$$B' = cy_0^2; B = \lg p_{Me}^* + cy_0^2; \lg a_{Me} = -c(y^2 - y_0^2); \lg p_{Me} = \lg p_{Me}^* - c(y^2 - y_0^2). \quad (2.11)$$

Для компоненты  $C$  на другой границе, в равновесии  $MeC$  с углеродом  $a_C = 1$  при  $y^*$ , тогда

$$\lg a_C = -c(y^{*2} - y^2); \lg p_C = \bar{a}(y^{*2} - y^2) + \lg p_C^* \quad (2.12)$$

и коэффициент  $D = \lg p_C^* - cy^{*2}$ .

Уравнения вида (2.9), (2.10) могут быть использованы для различных химических соединений с областями гомогенности при условии известных активностей компонентов на границах областей гомогенности. При наличии областей гомогенности кинетика перехода компонентов в открытых системах определяется балансом скорости испарения. Скорости испарения связаны с парциальными давлениями компонентов известным уравнением Лапмюра:

$$w_A = \alpha p_A \sqrt{1/(M_A T)}. \quad (2.13)$$

В простейшем случае для химического соединения  $AB_y$ , для которого область гомогенности определяется составами от  $y_0$  до  $y_k$ , а газовая фаза содержит лишь атомы  $A$  и  $B$ , уравнение баланса по потокам с открытой поверхности получим

$$y w_A = w_B. \quad (2.14)$$

Учитывая  $w_B = \alpha p_B \sqrt{1/(M_B T)}$ , после подстановки в уравнение (2.14) получим:

$$y w_A / w_B = (p_A / p_B) (M_B / M_A)^{1/2}. \quad (2.15)$$

Сомножитель  $(M_B / M_A)^{1/2}$  вносит тем больше изменения в баланс уравнение, чем больше отношение масс компонентов  $A$  и  $B$ . Из уравнений (2.13) и (2.15) видно, что чем больше различаются массы компонентов, тем больше понижается скорость испарения тяжелого компонента и, следовательно, при существенных различиях масс газообразных компонентов конгруэнтно испаряющийся состав в области гомогенности химического соединения  $AB_y$  смещается в сторону обогащения компонентом, имеющим большую массу. Абсолютное изменение конгруэнтного состава химического соединения при переходе от равновесного испарения (условия элемента Кнудсена) к испарению с открытой поверхности в вакууме зависит не только от соотношения масс компонентов, а в большей мере от интенсивности изменения активностей и парциальных давлений компонентов в области гомогенности химического соединения, определяемой коэффициентом  $c$  в уравнениях (2.9) — (2.12). Чем больше коэффициенты  $c$  в этих уравнениях, тем меньше изменения состава при переходе от испарения в равновесных условиях к испарению с открытой поверхности в вакууме.

Для химических соединений без областей гомогенности указанный эффект молярного смещения не имеет места, если изменение энергии Гиббса при образовании химического соединения на 1 моль тяжелого компонента превышает величину  $1/2RT \ln(M_B / M_A)$  [35]. Эффект молярного смещения при конгруэнтном испарении химических соединений мал при больших значениях коэффициента  $c$  в уравнениях (2.9) — (2.12). Эффект молярного смещения пропорционален температуре, поэтому с повышением температуры смещение увеличивается.

Для карбидных систем равновесная с графитом газовая фаза не является мономолекулярной и состоит из атомов  $C$  и молекул  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_6$ . Концентрация молекул  $C_4$  и  $C_6$  при давлениях до 1 атм существенно меньше, чем  $C_2$  и  $C_3$ , поэтому в большом числе случаев молекулы  $C_4$  и  $C_6$  можно не учитывать.

Балансовые уравнения при испарении карбидов в равновесных условиях и с открытой поверхности для карбида  $MeC_y$  имеют вид:

$$y p_{Me} = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3} = \Sigma p_C; \quad (2.16)$$

$$y w_{Me} = w_C + 2w_{C_2} + 3w_{C_3}. \quad (2.17)$$



Учитывая зависимость скоростей испарения от парциальных давлений и молекулярных масс компонентов, получим

$$p_{pMe} = (A_{Me}/12)^{1/2} [p_C + \sqrt{2}p_{C_2} + \sqrt{3}p_{C_3}]; \quad (2.18)$$

$$p_{pMe} = (A_{Me}/12)^{1/2} p_C \left[ 1 + \frac{\sqrt{2}}{K_{C_2}} p_C + \frac{\sqrt{3}}{K_{C_3}} p_C^2 \right]. \quad (2.19)$$

### Глава 3

## СИСТЕМЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С УГЛЕРОДОМ

### 1. ГАЗОВАЯ ФАЗА УГЛЕРОДА

При сублимации углерода газовая фаза в условиях повышенных температур наряду с атомарными частицами содержит молекулы  $C_2$  и  $C_3$ , а в условиях высоких температур, кроме того,  $C_4$  и  $C_5$ . В работе [28] приведены таблицы давления насыщенного пара атомарного углерода  $p_C^*$  и констант атомизации двух-, трех-, четырех- и пятиатомных молекул углерода. Расчетные давления этих компонентов углерода и константы атомизации приведены в табл. 3.1, в которой приведены также суммарные давления насыщенного пара углерода —  $\Sigma p_{C_n}^*$ , суммарные давления, приведенные к одноатомному газу —  $\Sigma p_C^*$  и средние числа атомов  $n$  в молекулах насыщенного пара. Степень ассоциации атомов углерода в газовой фазе над твердым графитом увеличивается от 1 при 298—900 К до 3,106 при температуре плавления графита (4130 К) [28]. Это явление обусловлено тем, что теплота сублимации частиц углерода с ростом числа атомов увеличивается, а следовательно, с повышением температуры в насыщенном паре над графитом растет и доля многоатомных частиц.

В табл. 3.2 приведены уравнения для расчетов указанных параметров в насыщенном паре углерода. Углерод со щелочными металлами образует карбиды: с литием  $Li_2C_2$  [5—7, 9, 13, 19, 27], с натрием  $Na_2C_2$  [5—7, 9, 10, 13, 27], с калием  $KC_4$  [15, 27]; фазы вида  $MeC_n$ :  $NaC_{24}$  и  $NaC_{64}$  [5, 6],  $KC_n$  при  $n=4, 8, 16, \dots, 60$  [5, 27],  $RbC_n$  при  $n=4, 8, 16, \dots, 60$  [5, 6, 27] и  $CsC_n$  при  $n=8, 24, 36, 48, 60$  [5, 6, 27] и растворы углерода в жидких металлах [27]. Сведения о термодинамических характеристиках для указанных карбидов, фаз и растворов углерода в жидких щелочных металлах ограничены.

### 2. СИСТЕМА Li—C

Таблица термодинамических констант для карбида Li—C приведена в работе [19]. Карбид имеет фазовые переходы при 683, 713 и 832 К [27]. Растворимость углерода в жидком литии определяется из уравнения [27]:

$$\lg [C] = -970/T + 1,7, \quad (3.1)$$

где  $[C]$  — атомное содержание углерода, %;  $T$  — температура, равная 473—1273 К и в рассматриваемом интервале температур повышается от 0,45 до 8,67 ат % (14,1% С по массе). Тепловой эффект образования  $Li_2C_2$  из компонентов в стандартных состояниях  $\Delta H_{298K}^\circ = -59,4$  кДж/моль [27]. Для давления насыщенного пара лития в виде одноатомного газа по [28] получим:

$$\lg p_{Li}^* = -8303/T + 5,6627 \quad (298—453,69 \text{ К});$$

$$\lg p_{Li}^* = -8020/T + 5,0395 \quad (453,69—1000 \text{ К});$$

ТАБЛИЦА 3.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ МОЛЕКУЛ УГЛЕРОДА

T, К	C		C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>		C <sub>4</sub>		C <sub>5</sub>		Σ		Σ p <sub>C</sub> <sup>*</sup>
	—lg p <sub>C</sub> <sup>*</sup>	—lg K <sub>C<sub>2</sub></sub>	—lg p <sub>C<sub>2</sub></sub> <sup>*</sup>	—lg K <sub>C<sub>3</sub></sub>	—lg p <sub>C<sub>3</sub></sub> <sup>*</sup>	—lg K <sub>C<sub>4</sub></sub>	—lg p <sub>C<sub>4</sub></sub> <sup>*</sup>	—lg K <sub>C<sub>5</sub></sub>	—lg p <sub>C<sub>5</sub></sub> <sup>*</sup>	—lg K <sub>C<sub>6</sub></sub>	—lg Σ p <sub>C<sub>n</sub></sub> <sup>*</sup>	—lg Σ p <sub>C</sub> <sup>*</sup>	
298,15	117,6033	99,4573	135,7493	217,1608	135,6491	301,2802	169,1330	416,5842	171,4323	117,6033	117,6033	117,6033	1,000
300	116,8290	98,8064	134,8516	215,7454	134,7416	299,3002	168,0158	413,8480	170,2970	116,8290	116,8290	116,8290	1,000
400	85,6111	72,5817	98,6405	158,6803	98,1530	219,4728	122,9716	303,5627	124,4928	85,6111	85,6111	85,6111	1,000
500	68,8570	56,8423	76,8717	124,3908	76,1802	171,5182	95,9098	237,3323	96,9527	66,8570	66,8570	66,8570	1,000
600	54,3433	46,3418	62,3448	101,5003	61,5296	139,5156	77,8576	193,1485	78,5880	54,3433	54,3433	54,3433	1,000
700	45,3996	38,8346	51,9649	85,1299	51,0689	116,6367	64,9617	161,5725	65,4255	45,3996	45,3996	45,3996	1,000
800	38,6893	33,1986	44,1800	72,8384	43,2295	99,4649	55,2923	137,8815	55,5650	38,6893	38,6893	38,6893	1,000
900	33,4693	28,8110	38,1276	63,2686	37,1393	86,1010	47,7762	119,4503	47,8962	33,4693	33,4693	33,4693	1,000
1000	29,2932	25,2971	33,2893	55,6055	32,2741	75,4046	41,7682	104,7027	41,7633	29,2932	29,2932	29,2932	1,008
1100	25,8768	22,4196	29,3340	44,0966	24,9943	66,6496	36,8576	92,6354	36,7486	25,8768	25,8768	25,8768	1,008
1200	23,0303	20,0195	26,0411	39,6646	22,2032	59,3518	32,7694	82,5789	32,5726	23,0303	23,0303	23,0303	1,012
1300	20,6226	17,9870	23,2582	35,8630	19,8155	53,1754	29,3150	74,0695	29,0435	20,6226	20,6226	20,6226	1,053
1400	18,5595	16,2435	20,8755	32,5658	17,7511	48,2922	26,3571	66,0213	26,0213	18,5595	18,5595	18,5595	1,109
1500	16,7723	14,7313	18,8133	32,5658	17,7511	43,2922	23,7970	60,4558	23,4057	16,7723	16,7723	16,7723	1,197
1600	15,2093	13,4073	17,0113	29,6789	15,949	39,2772	21,5600	54,9261	21,1204	15,2093	15,2093	15,2093	1,308
1700	13,8308	12,2382	15,4232	27,1298	14,3626	36,7349	19,5883	50,0475	19,1065	13,8308	13,8308	13,8308	1,465
1800	12,6062	11,1984	14,0140	24,8625	12,9561	32,5868	17,8380	45,7116	17,3194	12,6062	12,6062	12,6062	1,627
1900	11,5110	10,2675	12,7545	22,8326	11,7004	29,7707	16,2733	41,8327	15,7223	11,5110	11,5110	11,5110	1,793
2000	10,5229	9,4293	11,6225	21,0045	10,5732	27,2368	14,8668	38,3422	14,2873	10,5229	10,5229	10,5229	2,033
2100	9,6351	8,6705	10,5997	19,3495	9,5535	24,9450	13,5954	35,1847	12,9908	9,6351	9,6351	9,6351	2,087
2200	8,8258	7,9804	9,6712	17,8439	8,6335	22,8622	12,4410	32,3148	11,8142	8,8258	8,8258	8,8258	2,208
2300	8,0872	7,3501	8,8243	16,4685	7,7931	20,9613	11,3876	29,6948	10,7412	8,0872	8,0872	8,0872	2,309
2400	7,4106	6,7200	8,0492	15,2069	7,0249	19,2192	10,4231	27,2996	9,7594	7,4106	7,4106	7,4106	2,399
2500	6,7885	6,2400	7,337	14,0456	6,3199	17,6174	9,5366	25,0848	8,8577	6,7885	6,7885	6,7885	2,464
2600	6,2146	5,7488	6,6804	12,9729	5,6709	16,1393	8,7181	23,0462	8,0268	6,2146	6,2146	6,2146	2,525
2700	5,6836	5,2938	6,0734	11,9791	5,0717	14,7712	7,9632	21,1589	7,2591	5,6836	5,6836	5,6836	2,575
2800	5,1908	4,8711	5,5105	11,0558	4,5166	13,5014	7,2618	19,4067	6,5473	4,8711	4,8711	4,8711	2,619

T, K	C		C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>		C <sub>4</sub>		C <sub>5</sub>		Σ		Σ p <sup>o</sup>	
	-lg p <sup>o</sup>	-lg K <sub>C</sub>	-lg p <sup>o</sup>	-lg K <sub>C</sub>	-lg p <sup>o</sup>	-lg K <sub>C</sub>	-lg p <sup>o</sup>	-lg K <sub>C</sub>	-lg p <sup>o</sup>	-lg K <sub>C</sub>	-lg Σ p <sup>o</sup>	-lg Σ p <sup>o</sup>	Σ p <sup>o</sup>	Σ p <sup>o</sup>
2900	4,7323	4,4775	4,9871	10,1957	4,0012	12,3196	6,6096	17,7755	5,8860	3,8857	3,4612	2,656	2,656	
3000	4,3047	4,1100	4,4994	9,3924	3,5217	11,2171	6,0017	16,2533	5,2702	3,4107	2,9804	2,690	2,690	
3100	3,9051	3,7661	4,0441	8,6406	3,0747	10,1860	5,4344	14,8294	4,6961	2,9664	2,5307	2,727	2,727	
3200	3,5308	3,4437	3,6179	7,9355	2,6559	9,2198	4,9034	13,4946	4,1594	2,5496	2,1088	2,759	2,759	
3300	3,1795	3,1407	3,2183	7,2728	2,2657	8,3125	4,4055	12,2408	3,6567	2,1580	1,7122	2,792	2,792	
3400	2,8494	2,8554	2,8434	6,6487	1,8995	7,4588	3,9388	11,0608	3,1862	1,7900	1,339	2,825	2,825	
3500	2,5385	2,5863	2,4907	6,0601	1,5554	6,6542	3,4998	9,9483	2,7442	1,4427	0,9866	2,858	2,858	
3600	2,2454	2,3322	2,1586	5,5040	1,2322	5,8945	3,0871	8,9877	2,3293	1,1151	0,6536	2,894	2,894	
3700	1,9686	2,0917	1,8455	4,9778	0,9280	5,1762	2,6982	7,9039	1,9391	0,8053	0,3383	2,931	2,931	
3800	1,7070	1,8638	1,5502	4,4791	0,6419	4,4958	2,3322	6,9624	1,5726	0,5124	0,0397	2,970	2,970	
3900	1,4954	1,6475	1,2713	4,0058	0,3724	3,8505	1,9871	6,0692	1,2278	0,2351	-0,2434	3,010	3,010	
4000	1,2247	1,4420	1,0074	3,5561	0,1180	3,2376	1,6612	5,2207	0,9028	-0,0281	-0,5126	3,051	3,051	
4100	1,0023	1,2465	0,7581	3,1283	-0,1214	2,6547	1,3545	4,4136	0,5979	-0,2772	-0,7675	3,092	3,092	
4200	0,9375	1,1897	0,6853	3,0040	-0,1915	2,4854	1,2646	4,1719	0,5084	-0,3504	-0,8426	3,106	3,106	
4300	0,812	1,0602	0,5638	2,7208	-0,2848	2,0998	1,1482	3,6448	0,4152	-0,4486	-0,9388	3,092	3,092	
4400	0,6396	0,8826	0,3966	2,3322	-0,4134	1,5708	0,9876	2,9118	0,2862	-0,5845	-1,0720	3,072	3,072	
4500	0,4752	0,7130	0,2374	1,9612	-0,5356	1,0659	0,8349	2,2121	0,1639	-0,7095	-1,1955	3,062	3,062	
4600	0,3182	0,5509	0,0855	1,6067	-0,6521	0,5835	0,6893	1,5434	0,0476	-0,8383	-1,3199	3,031	3,031	
4700	0,1681	0,3958	-0,0596	1,2677	-0,7634	0,1222	0,5502	0,9037	-0,0632	-0,9573	-1,4359	3,010	3,010	
4800	0,0245	0,2472	-0,1982	0,9431	-0,8696	-0,3194	0,4174	0,2913	-0,1688	-1,0714	-1,5469	2,989	2,989	
4900	-0,1130	0,1048	-0,3308	0,6321	-0,9711	-0,7425	0,2905	-0,2957	-0,2693	-1,1823	-1,6536	2,960	2,960	
5000	-0,2448	-0,0318	-0,4578	0,3338	-1,0682	-1,1483	0,1691	-0,8588	-0,3652	-1,2858	-1,7548	2,944	2,944	
	-0,3712	-0,1630	-0,5794	0,0475	-1,1611	-1,5378	0,0530	-1,3994	-0,4566	-1,3871	-1,8539	2,930	2,930	

ТАБЛИЦА 3.2

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ДАВЛЕНИЙ КОМПОНЕНТ НАСЫЩЕННОГО ПАРА УГЛЕРОДА  
И КОНСТАНТ АТОМИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ УГЛЕРОДА

$$\lg p^o_c = -A/T + B \text{ и } \lg K_{C_s} = -A/T + B$$

Параметры	T=298—1000 K		T=1000—2000 K	
	A	B	A	B
lg p <sup>o</sup> <sub>c</sub>	37515	8,221	37535	8,241
lg p <sup>o</sup> <sub>c2</sub>	43526	10,236	43334	10,044
lg p <sup>o</sup> <sub>c3</sub>	43914	11,640	43402	11,128
lg p <sup>o</sup> <sub>c4</sub>	54105	12,337	53803	12,035
lg p <sup>o</sup> <sub>c5</sub>	55084	13,321	54952	13,189
lg K <sup>o</sup> <sub>c2</sub>	31504	6,206	31736	6,438
lg K <sup>o</sup> <sub>c3</sub>	68630	13,024	69203	13,596
lg K <sup>o</sup> <sub>c4</sub>	95953	20,549	96336	20,941
lg K <sup>o</sup> <sub>c5</sub>	132490	27,786	132721	28,018
lg Σ p <sup>o</sup> <sub>c</sub>	37515	8,222	38126	8,833
lg Σ p <sup>o</sup> <sub>c</sub>	37515	8,223	38704	9,412

Продолжение табл. 3.2

T=2000—3000 K		T=3000—4130 K		T=4130—5000 K	
A	B	A	B	A	B
37327	8,138	36920	8,002	31063	6,584
42739	9,767	41820	9,441	30018	6,583
42309	10,581	40714	10,050	23014	5,764
53191	11,729	51940	11,309	28758	5,699
54103	12,764	52211	12,134	22905	5,038
31915	6,509	32020	6,543	32108	6,585
69672	13,833	70046	13,936	70175	13,988
96117	20,822	95740	20,699	95494	20,637
132533	27,925	132389	27,876	132410	27,882
40915	10,228	41239	10,336	24607	6,308
41758	10,939	41918	10,992	24004	6,655

$$\lg p_{Li}^o = -7764/T + 4,7831 \text{ (1000—1611 K);}$$

$$\lg p_{Li}^o = -7414/T + 4,5642 \text{ (1611—2500 K).}$$

(3.2)

Однако литий в газовой фазе образует молекулы Li<sub>2</sub>. Константы атомизации Li<sub>2</sub> можно определить по следующим формулам [28]:

$$\lg K_{Li_2}^o = -5466/T + 4,3643 \text{ (298—1000 K);}$$

$$\lg K_{Li_2}^o = -5599/T + 4,4972 \text{ (1000—2500 K).}$$

(3.3)

Из уравнений (3.2) и (3.3) получим

$$\begin{aligned} \lg p_{Li_2} &= -11\,140/T + 6,961 \quad (298-453,7 \text{ K}); \\ \lg p_{Li_2} &= -10\,574/T + 5,7146 \quad (453,7-1000 \text{ K}); \\ \lg p_{Li_2} &= -9930/T + 5,069 \quad (1000-1611 \text{ K}); \\ \lg p_{Li_2} &= -9230/T + 4,631 \quad (1611-2500 \text{ K}). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Для суммарного давления насыщенных паров лития получим:

$$\begin{aligned} \lg \Sigma p_{Li} &= -8303/T + 5,6627 \quad (298-453,7 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p_{Li} &= -8026/T + 5,0506 \quad (453,7-1000 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p_{Li} &= -7899/T + 4,9237 \quad (1000-1600 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p_{Li} &= -7582/T + 4,7059 \quad (1600-2500 \text{ K}). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Температура кипения лития 1611 К при содержании молекул  $Li_2$  8%. Для карбида лития  $Li_2C_2$  изменение энергии Гиббса при образовании из компонентов в стандартных состояниях [19]:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -59\,693 + 11,97 T \quad (298-453,7 \text{ K}); \\ \Delta G^\circ &= -61\,095 + 15,06 T \quad (453,7-1611 \text{ K}); \\ \Delta G^\circ &= -317\,122 + 174,77 T \quad (1611-2000 \text{ K}). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Для реакции диссоциации  $Li_2C_2 = 2C + 2Li$  получено:

$$\begin{aligned} \lg p_{Li} &= -1/2 \lg K_{Li_2C_2} + \lg p_{Li} \quad (298-1611 \text{ K}); \\ \lg p_{Li} &= -9862/T + 5,975 \quad (298-453,7 \text{ K}); \\ \lg p_{Li} &= -9615/T + 5,431 \quad (453,7-1000 \text{ K}); \\ \lg p_{Li} &= -9359/T + 5,175 \quad (1000-1611 \text{ K}); \\ \lg p_{Li} &= -9010/T + 4,958 \quad (1611-2500 \text{ K}). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Для интервала 1611—2000 К уравнение для  $\lg p_{Li}$  над системой  $Li_2C_2 - C$  откорректировано с учетом  $p_{Li}$  по данным [28]. Результаты расчета состава газовой фазы над  $Li_2C_2$  приведены в табл. 3.3.

ТАБЛИЦА 3.3.  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
НАД СИСТЕМОЙ  $Li_2C_2 - C$

Параметры	Температура, К						
	298	453,7	500	1000	1611	1800	2000
$-\lg p_{Li}$	27,102	15,762	13,799	4,184	0,634	0,0475	-0,453
$-\lg K_{Li_2}$	13,969	7,684	6,568	1,102	-1,022	-1,387	-1,698
$-\lg p_{Li_2}$	40,235	23,840	21,030	7,266	2,290	1,482	0,792
$-\lg \Sigma p$	27,102	15,762	13,799	4,184	0,625	0,032	-0,477
$Li_2, \%$	—	—	—	0,08	2,16	3,55	5,38
$-\lg p_{Li}$	22,186	12,639	10,985	2,981	0,037	-0,456	-0,871
$-\lg a_{Li}$	4,916	3,123	2,814	1,203	0,597	0,504	0,418
$-\lg K_{Li_2C_2}$	9,832	6,246	5,628	2,406	1,194	0,095	-0,906
$-\Delta G^\circ_{Li_2C_2}$	56 125	54 255	53 877	46 065	36 828	3274	-34 693
$-\Delta G^\circ_{Li_2C_2} [19]$	56 125	54 261	53 714	44 832	36 828	5996	-31 154

Для суммарного давления паров лития над  $Li_2C_2$  при температурах  $>1000 \text{ K}$  получим:

$$\begin{aligned} \lg \Sigma p_{Li} &= -9384/T + 5,200 \quad (1000-1611 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p_{Li} &= -9128/T + 5,041 \quad (1611-2000 \text{ K}). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Температура кипения системы по уравнению (3.7) равна 1811 К, т. е. при равновесии с углеродом повышается на 200 К. Углерод растворяется в жидком литии. Согласно диаграмме состояния системы  $Li-C$  (рис. 3.1) при 1273 К 20 (ат.) % [C] [27]. Учитывая, что расплав равновесен с карбидом  $Li_2C_2$  и константа для расплава  $K_{Li_2C_2} = (a_C \cdot a_{Li})^2$ , для 1273 К  $\lg K_{Li_2C_2} = -1,720$ . Тогда  $\lg a_{CaLi} = -0,860$ , или  $a_{CaLi} = 0,138$ . Если принять, что раствор  $Li-C$  является идеальным, то для концентрации углерода получим 16,5 (ат.) % [C], что близко к данным диаграммы состояния

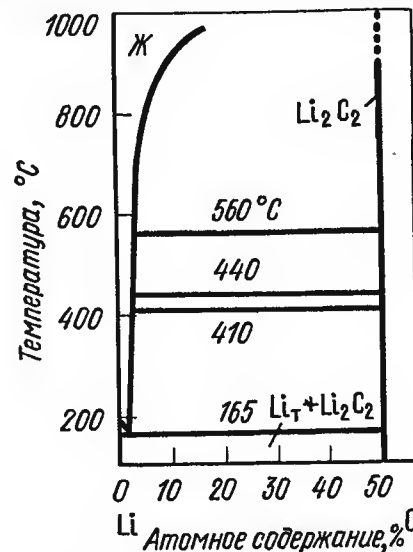


Рис. 3.1. Диаграмма состояния  $Li-C$  [27]

системы  $Li-C$ . Отсюда, следует, что уравнение для растворов углерода в литии, по реакции  $1/2 Li_2C_2 = Li_{ж} + [C]$ ;  $\Delta G^\circ = 18560 + 5,75 T$ ;  $\lg N_C = -970/T - 0,30$  существенно расходится с диаграммой состояния  $Li-C$  (см. рис. 3.1). В работах [6] и [27] неправильно показана ось абсцисс для [%C] по массе.

### 3. СИСТЕМА $Na-C$

Натрий подобно литию образует карбид  $Na_2C_2$ . Изменение энергии Гиббса образования этого карбида из компонентов в стандартных состояниях по [27]

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -40417 + 43,35 T \quad (298-371 \text{ K}); \lg(a_{Na} a_C)^2 = -2111/T + 2,264; \\ \Delta G^\circ &= -41727 + 46,90 T \quad (371-1113 \text{ K}); \lg(a_{Na} a_C)^2 = -2179/T + 2,450. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Энергия Гиббса равна нулю при 890 К. Следовательно, карбид  $\text{Na}_2\text{C}_2$  может существовать лишь при температурах ниже указанной. Возможно образование  $\text{NaC}_{24}$  [27]. Растворимость углерода в натрии по данным [36] составляет:

$$\lg[C] = -2440/T + 0,02 \quad (848-973 \text{ К}); \quad (3.9)$$

или по данным [40]

$$\lg[C] = -5466/T + 3,5 \quad (873-1223 \text{ К}),$$

где  $[C]$  — атомное содержание углерода, %.

Учитывая, что пределы температуры, при которых изучалась растворимость углерода в натрии по данным [36], близки к интервалу стабильности карбида  $\text{Na}_2\text{C}_2$  в указанной работе изучали равновесие  $\text{Na}_2\text{C}_2-\text{Na}_\text{ж}$ , в то время как в работе [37] исследовалось равновесие  $\text{C}-\text{Na}_\text{ж}$ . Если принять это предположение, то для энергии Гиббса образования  $\text{Na}_2\text{C}_2$  из компонентов получим  $\Delta G^\circ_{\text{Na}_2\text{C}_2} = -115\,955 + 133,30 T$ .  $\Delta G^\circ_{\text{Na}_2\text{C}_2} = 0$  при 870 К удовлетворительно согласуется с уравнением (3.8) для энергии Гиббса. Однако наклон кривой слишком велик.

Если принять, что уравнение (3.9) применимо для равновесия  $\text{Na}_2\text{C}_2-\text{Na}_\text{ж}$  в интервале температур стабильности карбида  $\text{Na}_2\text{C}_2$ , то, учитывая энергию Гиббса образования  $\text{Na}_2\text{C}_2$  для равновесия  $\text{C}-\text{Na}_\text{ж}$  получим:

$$C = [C]\% \text{ (ат.)}; \lg[C] = -3530/T + 1,246 \quad (890-1163 \text{ К}). \quad (3.10)$$

Изменение энергии Гиббса для реакции:

$$C = [C]\% \text{ (ат.)}; \Delta G^\circ = -67\,585 + 23,86 T \quad (890-1159 \text{ К}).$$

Для давления насыщенного пара натрия и константы диссоциации молекул  $\text{Na}_2$  по данным [28] имеем

T, К	298—371	371—1000	1000—1200	1200—2000
$\lg p_{\text{Na}}$	$-5601/T + 5,298$	$-5337/T + 4,586$	$-5114/T + 4,363$	$-4878/T + 4,166$
$\lg K_{\text{Na}_2}$	$-3805/T + 4,058$	$-3844/T + 4,163$	$-3911/T + 4,230$	$-4007/T + 4,310$
$\lg p_{\text{Na}_2}$	$-7397/T + 6,538$	$-6830/T + 5,009$	$-6317/T + 4,496$	$-5749/T + 4,022$
$\lg \Sigma p_{\text{Na}_x}$	$-7397/T + 6,538$	$-5358/T + 4,643$	$-5227/T + 4,512$	$-5019/T + 4,339$

Температура кипения натрия согласно этим данным составляет 1159 К. Содержание молекул  $\text{Na}_2$  в насыщенном паре при температуре кипения достигает 11%. Активность натрия в парах в условиях равновесия  $\text{Na}_2\text{C}_2-\text{Na}_\text{ж}$  с учетом константы диссоциации  $\text{Na}_2\text{C}_2$

$$\lg a_{\text{Na}} = -1056/T + 1,132 \quad (298-371 \text{ К}); \quad (3.11)$$

$$\lg a_{\text{Na}} = -1090/T + 1,225 \quad (371-890 \text{ К}).$$

Для давлений  $p_{\text{Na}}$  и  $\Sigma p_{\text{Na}_x}$  получим

T, К	298—371	371—890
$\lg p_{\text{Na}}$	$-6657/T + 6,430$	$-6427/T + 5,811$
$\lg \Sigma p_{\text{Na}_x}$	$-6657/T + 6,430$	$-6448/T + 5,868$

Концентрация молекул  $\text{Na}_2$  в паре при 890 К составит ~7% при общем давлении газовой фазы 0,042 атм.

#### 4. СИСТЕМА К—С

В системе К—С установлено образование ряда фаз внедрения:  $\text{KC}_4$ ,  $\text{KC}_8$ ,  $\text{KC}_{16}$ ,  $\text{KC}_{24}$ ,  $\text{KC}_{48}$  и  $\text{KC}_{60}$  [27]. Тепловой эффект образования фазы  $\text{KC}_4$   $\Delta H^\circ_{298} = -16318$  Дж/моль. Для давлений компонентов насыщенного пара калия по данным [28]:

T, К	298—336,86	336,86—1000	1000—1100	1100—1500
$\lg p_K$	$-4640/T + 4,963$	$-4394/T + 4,230$	$-4148/T + 3,985$	$-4001/T + 3,851$
$\lg K_{K_2}$	$-2697/T + 3,730$	$-2727/T + 3,818$	$-2812/T + 3,903$	$-2891/T + 3,975$
$\lg p_{K_2}$	$-6583/T + 6,196$	$-6061/T + 4,642$	$-5484/T + 4,067$	$-5111/T + 3,727$
$\lg \Sigma p_{K_x}$	$-4640/T + 4,963$	$-4406/T + 4,265$	$-4228/T + 4,088$	$-4104/T + 3,975$

Температура кипения калия 1034 К при содержании в паре молекул  $K_2 = 5,8\%$ . Используя приближенное уравнение [38]; получим:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{298} - 4,5 \cdot 10^{-5} \Delta H^\circ_{298} T \quad (3.12)$$

для энергии Гиббса образования  $\text{KC}_n$  из компонентов в стандартных состояниях получим:

$$\Delta G^\circ = -16318 + 0,73T \quad (298-336,86 \text{ К}) \quad (3.13)$$

$$\Delta G^\circ = -18653 + 7,68T \quad (336,86-1034 \text{ К}). \quad (3.14)$$

Для активности калия из уравнения (3.14) получим:

$$\lg a_K = -852/T + 0,038 \quad (298-336,86 \text{ К}); \quad (3.15)$$

$$\lg a_K = -974/T + 0,401 \quad (336,86-1034 \text{ К}).$$

Если принять уравнения (3.15) для температур  $>1034$  К, то точка кипения  $\text{KC}_4$  оценивается при температуре 1170 К. Образование слоистых структур  $\text{KC}_n$  при  $n=8 \div 60$ , по-видимому, стабилизирует устойчивость калия в углероде. Для грубой оценки принимаем, что структуры вида  $\text{KC}_n$  представляют собой совершенные растворы  $\text{KC}_n-(n-4)\text{C}$ , в которых молярная концентрация  $N_{\text{KC}_n} = 1/(n-3)$ .

Карбиды	$\text{KC}_4$	$\text{KC}_8$	$\text{KC}_{16}$	$\text{KC}_{24}$	$\text{KC}_{48}$	$\text{KC}_{60}$
$N_{\text{KC}_n}$	1,0	0,2	0,077	0,048	0,022	0,0175
$T_{\text{кип}}, \text{ К}$	1170	1362	1585	1698	1914	1993

Для давления паров калия в соответствии с этим представлением получим:

$$\lg p_K = \lg p_{K, \text{KC}_n} + \lg N_{\text{KC}_n}; \quad (3.16)$$

$$\lg p_K = -4975/T + 4,252 + \lg N_{\text{KC}_n}.$$

Результаты расчета температур кипения калия, растворенного в углероде в виде указанных комплексов, по этому уравнению, приведенные выше, свидетельствуют о том, что калий, по-видимому, может оставаться в углероде вплоть до высоких температур. Очевидно, однако, что принятая в расчетах модель не является бесспорной. В пользу ее свидетельствует лишь то, что щелочные металлы удерживаются в углероде и при повышенных температурах в существенных количествах.

#### 5. СИСТЕМА Rb—C

В системах Rb—C и Cs—C подобно системе К—С образуются комплексы углеродных фаз —  $\text{MeC}_n$  при  $n$ , равном (4)\*, 8, 16, 24, 48 и 60. Сведения о термодинамических характеристиках этих фаз отсутствуют. Учитывая, что энергия Гиббса образования фазы  $\text{RbC}_4$  должна быть меньше, чем  $\text{KC}_4$ , принимаем для грубой оценки  $\Delta H^\circ_{298} = -12$  кДж/моль и уравнение (3.12) для энергии Гиббса при образовании  $\text{RbC}_4$  из компонентов в стандартных состояниях получим

\* Только для рубидия.

$$\Delta G^\circ = -12000 + 0,54T (298-312 \text{ K});$$

$$\Delta G^\circ = -14200 + 7,57T (\geq 312 \text{ K}). \quad (3.17)$$

Для активности рубидия в  $\text{RbC}_4$  с углеродом получим:

$$\lg a_{\text{Rb}} = -627/T + 0,028 (298-312 \text{ K});$$

$$\lg a_{\text{Rb}} = -742/T + 0,395 (\geq 312 \text{ K}). \quad (3.18)$$

Давления насыщенного пара рубидия по данным [28] определяются выражениями:

T, K	298—312	312—961	961—1500
$\lg p_{\text{Rb}}$	$-4222/T + 4,857$	$-3993/T + 4,125$	$-3630/T + 3,746$
$\lg K_{\text{Rb}_2}$	$-2530/T + 3,643$	$-2559/T + 3,734$	$-2735/T + 3,917$
$\lg p_{\text{Rb}_2}$	$-5914/T + 6,061$	$-5427/T + 4,516$	$-4525/T + 3,575$
$\lg \Sigma p_{\text{Rb}_x}$	$-4222/T + 4,857$	$-4008/T + 4,1705$	$-3729/T + 3,881$

Для парциальных давлений рубидия над соединениями рубидия с углеродом получим уравнение

$$\lg p_{\text{Rb}} = \lg p_{\text{Rb}} + \lg a_{\text{Rb}} + \lg N_{\text{RbC}_4}, \quad (3.19)$$

и, учитывая уравнения (3.18) — (3.19), получим

	298—312 K	312—961 K	961—1500 K	T, K при $p_{\text{Rb}} = 1 \text{ атм}$
$\text{RbC}_4; \lg p_{\text{Rb}}$	$-4849/T + 4,885$	$-4735/T + 4,520$	$-4372/T + 4,141$	1056
$\text{RbC}_8; \lg p_{\text{Rb}}$	$-4849/T + 4,584$	$-4735/T + 4,219$	$-4372/T + 3,840$	1138
$\text{RbC}_{16}; \lg p_{\text{Rb}}$	$-4849/T + 3,771$	$-4735/T + 3,406$	$-4372/T + 3,027$	1444
$\text{RbC}_{24}; \lg p_{\text{Rb}}$	$-4849/T + 3,563$	$-4735/T + 3,198$	$-4372/T + 2,819$	1550
$\text{RbC}_{48}; \lg p_{\text{Rb}}$	$-4849/T + 3,232$	$-4735/T + 2,867$	$-4372/T + 2,488$	1757
$\text{RbC}_{60}; \lg p_{\text{Rb}}$	$-4849/T + 3,129$	$-4735/T + 2,764$	$-4372/T + 2,385$	1833

Концентрация  $\text{Rb}_2$  в газовой фазе при указанных температурах кипения составят:

	$\text{RbC}_4$	$\text{RbC}_8$	$\text{RbC}_{16}$	$\text{RbC}_{24}$	$\text{RbC}_{48}$	$\text{RbC}_{60}$
$\text{Rb}_2, \%$	4,5	3,0	0,9	0,7	0,4	0,38

## 6. СИСТЕМА Cs—C

В системе Cs—C установлены фазы  $\text{CsC}_n$  при  $n$ , равном 8, 24, 36, 48, 60 [6, 7, 27]. Растворимость углерода в цезии [27] определяется по формуле:

$$\lg [C] = -1240/T + 0,13 (603-923 \text{ K}). \quad (3.20)$$

Из уравнения (3.20) следует, что растворимость углерода в цезии мала. Энергию Гиббса для процесса растворения углерода в цезии относительно мольной доли углерода получим:

$$C = [C]; \Delta G^\circ = 23740 + 35,80T \text{ Дж/моль} (603-923 \text{ K}). \quad (3.21)$$

Для насыщенного пара цезия по данным [28] получим:

T, K	298—301,6	301,6—800	800—1000	1000—1500
$\lg p_{\text{Cs}}$	$-3994/T + 4,709$	$-3788/T + 4,026$	$-3587/T + 3,774$	$-3410/T + 3,597$
$\lg K_{\text{Cs}_2}$	$-2261/T + 3,415$	$-2303/T + 3,554$	$-2372/T + 3,640$	$-2490/T + 3,759$
$\lg p_{\text{Cs}_2}$	$-5727/T + 6,003$	$-5273/T + 4,498$	$-4802/T + 3,908$	$-4330/T + 3,435$
$\lg \Sigma p_{\text{Cs}_x}$	$-3994/T + 4,709$	$-3797/T + 4,054$	$-3655/T + 3,877$	$-3508/T + 3,730$

Температура кипения цезия 942,8 K при содержании в насыщенном паре молекул  $\text{Cs}_2$  равном 6,5%. Для упорядоченных фаз  $\text{CsC}_8$ — $\text{CsC}_{60}$  принимаем:

$$\lg p_{\text{Cs}} = \lg p_{\text{Cs}} + \lg N_{\text{CsC}_n}. \quad (3.22)$$

T, K	298—301,6	301,6—800
$\text{CsC}_{16}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3994/T + 3,755$	$-3788/T + 3,029$
$\text{CsC}_{24}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3994/T + 3,479$	$-3788/T + 2,796$
$\text{CsC}_{36}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3994/T + 3,247$	$-3788/T + 2,564$
$\text{CsC}_{48}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3994/T + 3,096$	$-3788/T + 2,413$
$\text{CsC}_{60}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3994/T + 2,985$	$-3788/T + 2,302$

	800—1000 K	1000—1500 K	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\text{Cs}_2, \%$
$\text{CsC}_{16}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3587/T + 2,777$	$-3410/T + 2,600$	1311	1,4
$\text{CsC}_{24}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3587/T + 2,544$	$-3410/T + 2,367$	1440	0,9
$\text{CsC}_{36}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3587/T + 2,312$	$-3410/T + 2,135$	1597	0,6
$\text{CsC}_{48}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3587/T + 2,161$	$-3410/T + 1,984$	1719	0,5
$\text{CsC}_{60}; \lg p_{\text{Cs}}$	$-3587/T + 2,050$	$-3410/T + 1,873$	1820	0,4

Как следует из изложенного щелочные металлы по-разному взаимодействуют с углеродом. Литий и натрий образуют нестойкие карбиды, особенно для натрия. Карбид  $\text{Na}_2\text{C}_2$  разлагается при 890 K. Калий, рубидий и цезий не образуют карбидов, а, внедряясь в решетку углерода, в определенном порядке замещают атомы углерода, образуя упорядоченные фазы вида  $\text{MeC}_n$ , где  $n$  изменяется в широких пределах от 4 или 8 до 60. Не исключена вероятность образования упорядоченных фаз с углеродом и для натрия. Р. П. Эллотт [6] указывает на образование соединения  $\text{NaC}_{64}$ . Не исключена вероятность образования и других упорядоченных фаз натрия с углеродом. Образование упорядоченных фаз щелочных металлов с углеродом понижает активность этих компонентов, растворенных в углероде. Выше приведена приближенная оценка парциальных давлений щелочных металлов в графите при условии, что эти растворы являются идеальными.

## Глава 4

### КАРБИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### 1. СИСТЕМА Be—C

В системе Be—C установлено образование карбида  $\text{Be}_2\text{C}$  [5]. Изменение энергии Гиббса при образовании карбида  $\text{Be}_2\text{C}$  по данным [26]

$$2\text{Be}_{\text{тв}} + \text{C} = \text{Be}_2\text{C}; \Delta G^\circ = -93303 + 13,81T (298-1560 \text{ K});$$

$$2\text{Be}_{\text{ж}} + \text{C} = \text{Be}_2\text{C}; \Delta G^\circ = -116141 + 28,45T (1560-2373 \text{ K}). \quad (4.1)$$

Температура плавления карбида бериллия  $\sim 2673 \text{ K}$ . Для давления насыщенного пара бериллия по данным [28] имеем:

$$\lg p_{\text{Be}} = -16889/T + 6,499 (298-1550 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Be}} = -15676/T + 5,720 (1550-2745 \text{ K}). \quad (4.2)$$

Давление пара бериллия над системой  $\text{Be}_2\text{C}$ —C из уравнений (4.1) и (4.2) получим

$$\lg p_{\text{Be}} = -19326/T + 6,860 \quad (298-1550 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Be}} = -18709/T + 6,463 \quad (1550-2673 \text{ K}). \quad (4.3)$$

Температура, при которой  $p_{\text{Be}} = 1$  атм, по уравнению (4.3) равна 3017 К. В связи с тем, что для жидкого карбида бериллия наклон кривой  $\lg p_{\text{Be}}$  от  $1/T$  несколько меньше, учитывая изменение энтропии при плавлении по закону Дюлонга и Пти для давления пара над жидким карбидом бериллия получим:

$$\lg p_{\text{Be}} = -18055/T + 5,827 (\geq 2673 \text{ K}). \quad (4.4)$$

Температура, при которой  $p_{\text{Be}} = 1$  атм, по уравнению (4.4) равна 3098 К. Давление насыщенных паров углерода, пересчитанное на одноатомное состояние согласно табл. 3.1, описывается уравнением:

$$\lg \Sigma p_{\text{C}} = -41918/T + 10,992 \quad (3000-4130 \text{ K}). \quad (4.5)$$

При 3017 и 3098 К по уравнению (4.5) получим  $\lg \Sigma p_{\text{C}}$  равен  $-2,902$  и  $-2,539$ . Отсюда следует, что испарение бериллия из карбида не имеет конгруэнтного характера, практически единственной составляющей газовой фазы над системой  $\text{Be}_2\text{C}-\text{C}$  являются пары бериллия.

Для изменения энергии Гиббса при образовании карбида бериллия из компонентов в стационарных состояниях Г. Шик [11] приводит таблицы термодинамических констант для интервала 298—3500 К. По таблицам [11] получим следующие уравнения:

$$2\text{Be} + \text{C} = \text{Be}_2\text{C}; \Delta G^\circ = -102885 + 19,20T \quad (298-1556 \text{ K});$$

$$2\text{Be}_{\text{ж}} + \text{C} = \text{Be}_2\text{C}; \Delta G^\circ = -150850 + 50,04T \quad (1556-2400 \text{ K}); \quad (4.6)$$

$$2\text{Be}_{\text{ж}} + \text{C} = \text{Be}_2\text{C}_{\text{ж}}; \Delta G^\circ = -76638 + 19,12T \quad (2400-2768 \text{ K});$$

$$2\text{Be}_{\text{г}} + \text{C} = \text{Be}_2\text{C}_{\text{ж}}; \Delta G^\circ = -656214 + 228,53T \quad (2768-3500 \text{ K}).$$

Для констант разложения  $\text{Be}_2\text{C}$  получим следующий ряд уравнений:

$$\lg a_{\text{Be}_2\text{C}}^{\text{Be}_2\text{C}} = -5374/T + 1,002 \quad (298-1556 \text{ K});$$

$$\lg a_{\text{Be}_2\text{C}}^{\text{Be}_2\text{C}_{\text{ж}}} = -7879/T + 2,614 \quad (1556-2400 \text{ K}); \quad (4.7)$$

$$\lg a_{\text{Be}_2\text{C}}^{\text{Be}_2\text{C}_{\text{ж}}} = -4003/T + 0,999 \quad (2400-2768 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Be}_2\text{C}}^{\text{Be}_2\text{C}} = -34\,274/T + 11,936 \quad (2768-3500 \text{ K}).$$

Для насыщенного пара бериллия по данным [11] получим:

$$\lg p_{\text{Be}} = -17\,019/T + 6,521 \quad (298-1556 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Be}} = -15696/T + 5,671 \quad (1556-2768 \text{ K}). \quad (4.8)$$

Из уравнений (4.7) и (4.8) для давления пара бериллия над системой  $\text{Be}_2\text{C}-\text{C}$  получим:

$$\lg p_{\text{Be}} = -19\,706/T + 7,023 \quad (298-1556 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Be}} = -19\,635/T + 6,978 \quad (1556-2400 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Be}} = -17\,697/T + 6,170 \quad (2400-2768 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Be}} = -17\,137/T + 5,968 \quad (2768-3500 \text{ K}). \quad (4.9)$$

По данным [22]

$$\lg p_{\text{Be}} = -19\,720/T + 7,026 \quad (1430-1768 \text{ K}). \quad (4.10)$$

Сопоставление парциальных давлений по уравнениям (4.9) и (4.10) в интервале температур применимости уравнения (4.10) показывает абсолютную сходимость.

Температура разложения  $\text{Be}_2\text{C}$  по уравнению (4.9) равна 2871 К. Из сопоставления приведенных данных следует, что температура разложения  $\text{Be}_2\text{C}$  равна  $2980 \pm 100$  К.

## 2. СИСТЕМА $\text{Mg}-\text{C}$

В системе  $\text{Mg}-\text{C}$  установлено образование двух карбидов  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  и  $\text{MgC}_2$ . По данным [5] карбид  $\text{MgC}_2$  диспропорционирует по реакции  $2\text{MgC}_2 = \text{Mg}_2\text{C}_3 + \text{C}$  при 873 К, а карбид  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  разлагается с выделением паров магния при 933 К. Температура кипения жидкого магния по данным [28] составляет 1367 К, а по данным [39] 1363 К. Поскольку карбид магния  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  разлагается при температуре ниже точки кипения магния, можно предположить, что оба карбида существуют лишь в виде метастабильных фаз. Изменения энергии Гиббса при образовании этих карбидов из компонентов в стандартных состояниях определены с большими погрешностями и являются положительными. По данным [15] можно получить следующие уравнения:

$$2\text{Mg} + 3\text{C} = \text{Mg}_2\text{C}_3; \Delta G^\circ = (75\,300 \pm 41\,800) \pm 0 T \quad (298-923 \text{ K});$$

$$2\text{Mg}_{\text{ж}} + 3\text{C} = \text{Mg}_2\text{C}_3; \Delta G^\circ = (44\,660 \pm 41\,800) \pm 28,66 T \quad (923-T_{\text{кип}});$$

$$2\text{Mg}_{\text{г}} + 3\text{C} = \text{Mg}_2\text{C}_3; \Delta G^\circ = -(199\,770 \pm 418\,000) \pm 204,51 T \quad (>T_{\text{кип}}). \quad (4.11)$$

Из уравнения (4.11) следует

$$\lg p_{\text{Mg}} = -5217/T + 5,341 \quad (4.12)$$

и давление пара магния равно 1 атм при 977 К, что совпадает с данными работы [5]. Если принять данные из уравнений (4.11), тогда можно рассчитать энергию Гиббса при образовании дикарбида магния. Для интервала температур 298—923 К, учитывая, что при 873 К  $\Delta G_{\%}^\circ$  реакции диспропорционирования равно нулю, получим

$$\text{Mg} + 2\text{C} = \text{MgC}_2; \Delta G^\circ = 87\,860 - 57,51 T. \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13) существенно отличается от приведенного в справочнике [15]:  $\Delta G^\circ = (87\,860 \pm 41\,800) \pm 0 T$ .

Таким образом, значения термодинамических констант карбидов магния требуют уточнений. Однако заключение о метастабильности этих карбидов с большой степенью вероятности следует принять.

## 3. СИСТЕМА $\text{Ca}-\text{C}$

В системе  $\text{Ca}-\text{C}$ , как и в следующих за кальцием щелочноземельных металлах с углеродом, образуются дикарбиды. Изменение энергии Гиббса при образовании дикарбида кальция по данным [26]:

$$\text{Ca}_{\text{ж}} + 2\text{C} = \text{CaC}_2; \Delta G^\circ = -60\,250 - 26,28 T \quad (1112-1757 \text{ K}). \quad (4.14)$$

Для давления насыщенного пара кальция по данным [28]:

$$\lg p_{\text{Ca}} = -9130/T + 5,592 \quad (298-716 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Ca}} = -8949/T + 5,333 \quad (716-1115 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Ca}} = -8125/T + 4,596 \quad (1115-1768 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Ca}} = -7626/T + 4,312 \quad (1768-3300 \text{ K}). \quad (4.15)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании дикарбида кальция из

компонентов в стандартных состояниях по таблицам справочника [15] получим:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -56\,275 - 25,86\,T \quad (298-737\text{ K}); \\ \Delta G^\circ &= -49\,664 - 34,73\,T \quad (737-1123\text{ K}); \\ \Delta G^\circ &= -59\,413 - 26,11\,T \quad (1123-1763\text{ K}); \\ \Delta G^\circ &= -209\,828 + 59,04\,T \quad (1765-2573\text{ K}).\end{aligned}\quad (4.16)$$

Сопоставление уравнений (4.14) и (4.16) для интервала температуры жидкого кальция дает удовлетворительное согласие. Из уравнений (4.15) и (4.16) для давления пара кальция над системой  $\text{CaC}_2\text{—C}$  получим:

$$\begin{aligned}\lg p_{\text{Ca}} &= -12\,069/T + 4,241 \quad (298-716\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Ca}} &= -11\,543/T + 3,519 \quad (716-1115\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Ca}} &= -11\,228/T + 3,232 \quad (1115-1768\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Ca}} &= -10\,959/T + 3,084 \quad (1768-3300\text{ K}).\end{aligned}\quad (4.17)$$

По данным [22]

$$\lg p_{\text{Ca}} = -10\,710/T + 2,9 \quad (1252-1960\text{ K}).\quad (4.18)$$

В интервале 1250—1960 К давления пара кальция над системой  $\text{CaC}_2\text{—C}$  вполне удовлетворительно совпадают. Давление пара кальция над системой  $\text{CaC}_2\text{—C}$  по уравнению (4.17) равно 1 атм при 3553 К. Температура кипения графита 3990 К, а температура при которой насыщенный пар графита, пересчитанный на одноатомный газ достигает 2 атм, что соответствует отношению  $\Sigma p^\circ/p_{\text{Me}}=2$ , характеризующему конгруэнтный переход карбида из конденсированного состояния в газообразное, равна 3920 К. Поскольку температура кипения дикарбида кальция существенно ниже необходимой для реализации конгруэнтного перехода, паровая фаза над дикарбидом кальция содержит в основном пары кальция.

#### 4. СИСТЕМА $\text{Sr—C}$

Дикарбид  $\text{SrC}_2$  по данным [9] плавится при  $T > 2200\text{ K}$ . Теплота образования из компонентов в стандартных состояниях по данным [22]  $\Delta H_{f,298}^\circ = -85 \pm 12\text{ кДж/моль}$ . Учитывая температуры плавления и кипения стронция 1041 и 1650 К [42], соответственно, по данным таблиц [28] для насыщенного пара стронция получим:

$$\begin{aligned}\lg p_{\text{Sr}} &= -8314/T + 5,452 \quad (298-828\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sr}} &= -8020/T + 5,097 \quad (828-1041\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sr}} &= -7353/T + 4,456 \quad (1041-1650\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sr}} &= -6415/T + 3,888 \quad (1650-3400\text{ K}).\end{aligned}\quad (4.19)$$

Если принять для дикарбида стронция интерполированные значения  $\Delta H_{f,298}^\circ$  и  $\Delta F^\circ$ , равные  $-75\text{ кДж/моль}$  и  $-12\text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ , соответственно, то для константы  $a_{\text{Sr}} a_{\text{C}}^\circ$  получим:

$$\lg a_{\text{Sr}} a_{\text{C}}^\circ = -3917/T - 0,627 \quad (1041-2400\text{ K}).\quad (4.20)$$

Принимая изменение энергии Гиббса при плавлении дикарбида стронция при 2400 К  $\Delta G_{\text{пл}} = 60\,250 - 25,10\,T$  для жидкого дикарбида получим:

$$\lg a_{\text{Sr}} a_{\text{C}}^\circ = -770/T - 1,938 \quad (2400-3700\text{ K}).\quad (4.21)$$

Из уравнений (4.19)—(4.21) для давления пара стронция над системой  $\text{SrC}_2\text{—C}$  получим:

$$\begin{aligned}\lg p_{\text{Sr}} &= -11\,270/T + 3,829 \quad (1041-1650\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sr}} &= -10\,332/T + 3,261 \quad (1650-2400\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sr}} &= -7185/T + 1,950 \quad (2400-3700\text{ K}).\end{aligned}\quad (4.22)$$

По данным [22]

$$\lg p_{\text{Sr}} = -11\,840/T + 3,7 \quad (1202-1507\text{ K}).\quad (4.23)$$

Очевидно, что уравнения (4.22) и (4.23) хорошо согласуются. Температура, при которой давление паров стронция равно 1 атм, по уравнению (4.22) составляет 3685 К. Давление паров углерода при этом меньше 1 атм. Испарение дикарбида стронция при этом происходит с преимущественным переходом стронция в газовую фазу. Результаты приведенного расчета являются приближенными, поскольку большая часть термодинамических констант интерполирована. Однако качественная картина поведения дикарбида стронция, по-видимому, правильна.

#### 5. СИСТЕМА $\text{Ba—C}$

Дикарбид бария плавится в интервале 2050—2600 К и жидкий  $\text{BaC}_2$  растворяет углерод [5]. Температура плавления бария составляет 1000 [28], 1002 К [39], температура кипения 2120 [28], 2171 К [39]. Для насыщения паров бария по данным [28] можно записать:

$$\begin{aligned}\lg p_{\text{Ba}} &= -9167/T + 5,010 \quad (298-1000\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Ba}} &= -7869/T + 3,712 \quad (1000-2120\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Ba}} &= -7704/T + 3,634 \quad (2120-4000\text{ K}).\end{aligned}\quad (4.24)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании дикарбида бария из компонентов в стандартных состояниях, по данным [26], составляет:

$$\begin{aligned}\text{Ba}_{\text{ж}} + 2\text{C} &= \text{BaC}_2; \Delta G^\circ = -89\,540 + 2,09\,T \quad (1002-1473\text{ K}); \\ \lg a_{\text{Ba}} a_{\text{C}}^\circ &= -4677/T + 0,109.\end{aligned}\quad (4.25)$$

Для давления пара бария над системой  $\text{BaC}_2\text{—C}$  по уравнениям (4.24) и (4.25) получим:

$$\lg p_{\text{Ba}} = -12\,546/T + 3,821 \quad (1002-1473\text{ K}).\quad (4.26)$$

По данным [22] для системы  $\text{BaC}_2\text{—C}$

$$\lg p_{\text{Ba}} = -12\,260/T + 3,15 \quad (1481-1681\text{ K}).\quad (4.27)$$

Уравнения (4.26) и (4.27) согласуются в пределах точности термодинамических констант карбида бария. Если уравнение (4.25) справедливо до температуры плавления дикарбида бария, то учитывая  $\Delta G^\circ$  испарения бария и  $\Delta G_{\text{пл}} \text{BaC}_2$  при 2600 К по уравнению  $\Delta G_{\text{пл}} \text{BaC}_2 = 71\,800 - 27,61\,T$ , для давления пара бария получим:

$$\begin{aligned}\lg p_{\text{Ba}} &= -12\,381/T + 3,743 \quad (2120-2600\text{ K}); \\ \lg p_{\text{Ba}} &= -8630/T + 2,192 \quad (2600-4000\text{ K}).\end{aligned}\quad (4.28)$$

Температура, при которой давление паров бария равно 1 атм по уравнению (4.28), равна 3936 К. Учитывая давление  $\Sigma p^\circ$  по уравнению (4.5) и соотношение  $\Sigma p_{\text{C}} = 2\Sigma p_{\text{Ba}}$  при конгруэнтном испарении дикарбида бария получим, что оно соблюдается при 3916 К. При этом  $p_{\text{Ba}} = 0,97\text{ атм}$ ,



$\Sigma p_C = -1,94$  атм,  $\Sigma p_{C_2} = 0,638$  атм и  $\Sigma p = 1,608$  атм.

Таким образом, для дикарбида бария можно ожидать вероятность конгруэнтного испарения дикарбида лишь при температурах, превышающих точку кипения или вблизи от нее. Однако в связи с рядом допущений, принятых в расчетах, выводы о характере испарения дикарбида бария требуют дальнейших уточнений.

Для системы Ra—C по аналогии свойств элементов этого ряда следует ожидать образования дикарбида радия с тепловым эффектом —100 кДж/моль и положительным значением изменения приведенного термодинамического потенциала. Термическая диссоциация дикарбида радия как и других элементов этой группы, по-видимому, имеет неконгруэнтный характер при всех температурах ниже точки кипения.

## Глава 5

### КАРБИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

В группу лантаноидов включен анализ их аналогов: скандия и иттрия. Лантаноиды с углеродом образуют химические соединения как в твердом, так и в газообразном состояниях. В табл. 5.1 отмечены плюсами химические соединения лантаноидов с углеродом по данным [4—8, 24, 27].

Как видно из табл. 5.1 в конденсированном состоянии все лантаноиды образуют полутвердые и двойные карбиды, а в газообразном — молекулы двойных карбидов. Кроме того, для значительного числа лантаноидов в литературе [4—8] имеются указания на образование фаз карбидов  $Ln_3C$ ,  $Ln_2C$  и  $LnC$  в конденсированном и  $LaC_4$  в газообразном состоянии. В системе Sc—C дополнительно обнаружена фаза  $Sc_4C_3$ ; в системе Y—C — фазы  $Y_5C_6$  и  $Y_{15}C_{19}$ ; в системе La—C — газообразные молекулы  $LaC$  и  $LaC_3$  и в системе Ce—C — газообразные молекулы  $CeC$ . О химических соединениях прометия с углеродом данные в литературе отсутствуют.

Термодинамические константы для соединений лантаноидов с углеродом, как правило, определены лишь для двойных карбидов и газообразных соединений лантаноидов с углеродом. Для других карбидов лантаноидов известны лишь параметры кристаллических решеток и температуры плавления. Данные о температурах плавления карбидов лантаноидов приведены в табл. 5.2.

При этом плюсами отмечены карбиды, температуры плавления которых не идентифицированы. Плавление карбидов лантаноидов происходит в интервалах температур, которые определены с большими погрешностями.

ТАБЛИЦА 5.1.

СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С УГЛЕРОДОМ

Элементы	$Ln_3C$	$Ln_2C$	$LnC$	$Ln_2C_3$	$LnC_2$	$LnC_2$	$LnC_4$
Конденсированные соединения						Газообразные соединения	
Sc <sup>*1</sup>	—	+	+	+	+	+	+
Y <sup>*2</sup>	+	+	+	+	+	+	+
La <sup>*3</sup>	—	—	—	+	+	+	+
Ce <sup>*4</sup>	—	—	+	+	+	+	+
Pr	—	—	+	+	+	+	+
Nd	—	—	—	+	+	+	+

Продолжение табл. 5.1.

Элементы	$Ln_3C$	$Ln_2C$	$LnC$	$Ln_2C_3$	$LnC_2$	$LnC_2$	$LnC_4$
Pm	Нет	данных	—	(+)	(+)	(+)	?
Sm	+	—	—	+	+	+	—
Eu	+	—	—	+	+	+	—
Gd	+	+	—	+	+	+	—
Tb	+	+	—	+	+	+	—
Dy	+	—	—	+	+	+	+
Ho	+	+	—	+	+	+	+
Er	+	+	—	+	+	+	—
Tm	+	—	—	+	+	+	—
	+	—	—	+	+	+	—
	+	—	—	+	+	+	—

\*1 Кроме того, установлено образование:  $Sc_4C_3(T)$  и  $ScC_T$ .

\*2 Образуются  $Y_5C_6$  и  $Y_{15}C_{19}$ .

\*3 Образуются  $LaC_3(T)$  и  $LaC_T$ .

\*4 Образуются  $CeC_T$ .

ТАБЛИЦА 5.2.

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ КАРБИДОВ ЛАНТАНОИДОВ [4]

Элементы	Карбиды				
	$Ln_3C$	$Ln_2C$	$LnC$	$Ln_2C_3$	$LnC_2$
Sc	—	+	$2173 \pm 50$	—	(2500)
Y	$1970-2370$	+	$2223 \pm 20$	$2070 \pm 50$	$2533 \pm 40$
La	—	—	—	2293	$2670 \pm 35$
Ce	—	—	$1970-2370$	+	$2688 \pm 120$
Pr	—	—	+	+	$2420-2800$
Nd	—	—	—	$1970-2370$	2480
Pm	—	—	—	(+)	(2550)
Sm	$1970-2370$	—	—	$1970-2370$	2470
Eu	+	—	—	—	$2370-2770$
Gd	$1970-2370$	+	—	$1970-2370$	2470
Tb	$1970-2370$	+	—	$1970-2370$	$2370-2770$
Dy	$1970-2370$	—	—	$1970-2370$	$2370-2770$
Ho	$1970-2370$	+	—	$1970-2370$	$2370-2770$
Er	$1970-2370$	+	—	$1970-2370$	$2370-2770$
Tm	$1970-2370$	—	—	$1970-2370$	$2370-2770$
Yb	$1970-2370$	—	—	$1970-2370$	$2573 \pm 50$
Lu	$1970-2370$	—	—	$1970-2370$	$2370-2770$

В качестве примера на рис. 5.1 приведена диаграмма состояния системы Y—C [27]. Карбиды  $Y_3C$  и  $Y_2C$  на этой диаграмме не обнаружены. Карбид  $Y_2C_3$  имеет ограниченный по температуре интервал стабильности до  $\sim 1700$  К. Однако в работе [42] получена диаграмма состояния, приведенная на рис. 5.2. Различия между этими данными более чем существенные. Химическое соединение YC на данной диаграмме не обнаруживается. В области, богатой иттрием, имеет место широкая область  $\gamma$ -фазы, включающая возможные химические соединения  $Y_3C$  и  $Y_2C$ . При температурах  $< 1918$  К образуются  $\epsilon$ - и  $\delta$ -фазы с областью гомогенности, которая включает по составу фазы  $Y_5C_6$  и  $Y_{15}C_{19}$  по левому краю области гомогенности

и близка к составу  $Y_2C_3$  по правому краю области гомогениости. Наиболее стабильным химическим соединением является карбид  $YC_2$  с температурой плавления 2688 К, который при  $T > 1918$  К образует твердые растворы вплоть до составов с атомным содержанием углерода с 25—30%. По другим системам лантаноидов с углеродом подробные диаграммы состояния, как правило, отсутствуют.

В табл. 5.3 приведены тепловые константы лантаноидов и их карбидов. Плюсами отмечены карбиды, тепловые эффекты образования которых не изучены.

На рис. 5.3 приведены периодические зависимости тепловых эффектов сублимации ( $\Delta H_s, 298$ ) и испарения ( $\Delta H_{исп}$  при  $T_{кип}$ ) лантаноидов и тепловые эффекты образования двойных карбидов лантаноидов из компонентов в стандартных состояниях ( $-\Delta H_f, 298$ ). Указанные константы для промежуточные точки *a* и *b* оценены по интерполяции. На рис. 5.4 приведены периодические зависимости энергии диссоциации газообразных карбидов лантаноидов ( $D_0$ ). Для карбида  $PmC_{2(r)}$  энергия диссоциации  $D_0$ , в свою очередь, оценена по интерполяции между смежными лантаноидами. Следует отметить и существенные расхождения термодинамических констант образования карбидов лантаноидов.

Ниже приведен термодинамический анализ систем лантаноидов с углеродом, в результате которого оценивались равновесия двойных карбидов лантаноидов с углеродом и вероятности конгруэнтного испарения этих карбидов.

## 1. СИСТЕМА Sc—C

По данным различных авторов в системе Sc—C возможно образование следующих химических соединений:  $Sc_2C$ ,  $Sc_4C_3$ ,  $ScC$ ,  $Sc_2C_3$ ,  $ScC_2$  (в конденсированном состоянии),  $ScC_2$  и  $ScC_4$  (в газообразном состоянии). Температуры плавления  $ScC$  и  $ScC_2$  приведены в табл. 5.2. Тепловой эффект образования  $ScC_2$  из компонентов в стандартных состояниях и энергии диссоциации газообразных  $ScC_2$  и  $ScC_4$  приведены в табл. 5.3 ( $\Delta H_f^{\circ}, ScC_2$  оценены приближенно). Однако этих данных недостаточно для расчетов давлений компонентов над системой Sc—C.

Ввиду отсутствия данных о приведенных термодинамических потенциалах кристаллического дикарбида скандия принимаем, что  $\Delta \Phi^{\circ}$  в уравнениях энергии Гиббса при образовании дикарбида скандия такие же как и для дикарбида иттрия. При этом получим следующие  $\Delta H_f^{\circ}$  и  $\Delta \Phi_{ср}$  для интервалов  $T$ , К:

$T$ , К	$\Delta H_f^{\circ}$	$\Delta \Phi_{ср}$
298—1000	—83 680	16,82
1000—1814	—80 630	19,87
1814—3000	—76 440	22,18

Отсюда для реакции образования дикарбида скандия из компонентов получим:

$$\begin{aligned} Sc + 2C &= ScC_2; \Delta G^{\circ} = -83\,680 - 16,82 T \quad (298-1000 \text{ К}); \\ \Delta G^{\circ} &= -80\,630 - 19,87 T \quad (1000-1814 \text{ К}); \\ Sc_{ж} + 2C &= ScC_2; \Delta G^{\circ} = -76\,440 - 22,18 T \quad (1814-T_{пл} \text{ ScC}_2) \end{aligned} \quad (5.1)$$

Для констант диссоциации двух-, трех- и пятиатомных молекул были приведены уравнения в работе [29].

Однако, как показал анализ для углеродных молекул, рационально внести небольшие корректировки, в результате которых получено

$$R \ln K_2^{\circ} = -(D_0 + 7600)/T + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0 + 96; \quad (5.2)$$

$$R \ln K_3^{\circ} = -(D_0 + 22\,100)/T + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0 + 202; \quad (5.3)$$

$$R \ln K_5^{\circ} = -(D_0 + 21\,750)/T + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0 + 423. \quad (5.4)$$

С учетом энергий диссоциации газообразных молекул  $ScC$ ,  $ScC_2$  и  $ScC_4$ , приведенных в табл. 5.3, по уравнениям (5.2) — (5.4) получим

$$\lg K_{ScC}^{\circ} = -20\,720/T + 5,928 \quad (1000-3000 \text{ К}); \quad (5.5)$$

$$\lg K_{ScC_2}^{\circ} = -61\,794/T + 13,279 \quad (1000-3000 \text{ К}); \quad (5.6)$$

$$\lg K_{ScC_4}^{\circ} = -126\,469/T + 27,734 \quad (1000-3000 \text{ К}). \quad (5.7)$$

В работе [43] для интервала температур 2200—2400 К на основе масс-спектрометрических измерений определены энергии Гиббса, из которых,

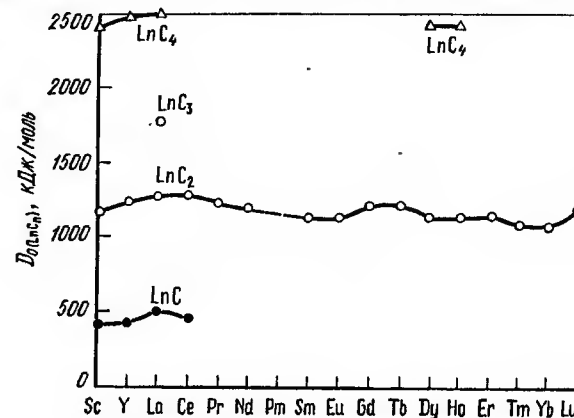


Рис. 5.4. Энергии атомизации газообразных молекул лантаноидов с углеродом

с учетом энергий Гиббса для атомарных скандия и углерода, получим уравнение:

$$\begin{aligned} ScC_{2(r)} &= Sc_r + 2C_r; \Delta G^{\circ} = -1\,178\,000 + 253,51 T \quad (2200-2400 \text{ К}); \\ \lg K_{ScC_2}^{\circ} &= -61\,528/T + 13,240. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Результаты приближенного расчета по уравнению (5.6) хорошо согласуются с экспериментальными данными, выраженными уравнением (5.8). В работе [43] для интервала 2200—2400 К определены также энергии Гиббса для тетракарбида скандия. Изменение приведенного потенциала для реакции диссоциации тетракарбида рассчитывают по уравнению:

$$\Delta \Phi^{\circ} = \Phi_{Sc_r}^{\circ} + 4\Phi_{C_r}^{\circ} - \Phi_{ScC_{4(r)}}^{\circ}, \quad (5.9)$$

а изменение энергии Гиббса — по уравнению

$$\Delta G^{\circ} = D_0 - \Delta \Phi^{\circ} T. \quad (5.10)$$

Учитывая  $\Phi_{C_r}^{\circ}$  и  $\Phi_{Sc_r}^{\circ}$  по данным [28] и  $D_0 = 2400$  кДж/моль для интервала 2200—2400 К получим

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= 2\,423\,540 - 536,16 T, \\ \lg K_{ScC_4}^{\circ} &= -126\,582/T + 28,004 T. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Уравнения (5.7) и (5.11) удовлетворительно согласуются. Для дальнейших расчетов принимаем уравнения (5.8) и (5.11), полагая их применимость для широкого интервала температур. Для давлений насыщенного пара скандия по данным [28] можно записать следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Sc}} &= -19\,618/T + 6,936 \quad (298-1609 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sc}} &= -18\,680/T + 6,353 \quad (1609-1814 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sc}} &= -17\,184/T + 5,528 \quad (1814-3200 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Следует отметить практически абсолютную сходимость уравнений (5.12) с аналогичными функциями, рассчитанными по данным [24]. Константы равновесия для образования  $\text{ScC}_2$  твердого из компонентов в стандартных состояниях из уравнений (5.1) получим:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Sc}a_2} &= -4371/T - 0,879 \quad (298-1000 \text{ K}); \\ \lg a_{\text{Sc}a_2} &= -4211/T - 1,038 \quad (1000-1814 \text{ K}); \\ \lg a_{\text{Sc}a_2} &= -3992/T - 1,158 \quad (1814-T_{\text{пл}} \text{ ScC}_2). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Для условий равновесия дикарбида скандия с графитом активность углерода равна 1. Из уравнений (5.12) и (5.13) получим:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Sc}} &= -23\,989/T + 6,057 \quad (298-1000 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sc}} &= -23\,829/T + 5,898 \quad (1000-1609 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sc}} &= -22\,891/T + 5,315 \quad (1609-1814 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sc}} &= -21\,176/T + 4,370 \quad (1814-T_{\text{пл}} \text{ ScC}_2). \end{aligned} \quad (5.14)$$

Для отношения парциальных давлений  $p_{\text{ScC}_2}/p_{\text{Sc}}$  можно записать следующее уравнение:

$$\lg(p_{\text{ScC}_2}/p_{\text{Sc}}) = 2\lg p_{\text{C}} - \lg K'_{\text{ScC}_2}. \quad (5.15)$$

Учитывая  $p_{\text{C}}$  по данным [28]

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{C}} &= -37\,535/T + 8,241 \quad (1000-2000 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{C}} &= -37\,327/T + 8,138 \quad (2000-3000 \text{ K}) \end{aligned} \quad (5.16)$$

и уравнение (5.8), получим:

$$\begin{aligned} \lg(p_{\text{ScC}_2}/p_{\text{Sc}}) &= -13\,542/T + 3,242 \quad (1000-2000 \text{ K}); \\ \lg(p_{\text{ScC}_2}/p_{\text{Sc}}) &= -13\,126/T + 3,036 \quad (2000-3000 \text{ K}) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Давления насыщенного пара дикарбида скандия рассчитываем из уравнений (5.14) и (5.17)

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{ScC}_2} &= -37\,371/T + 9,110 \quad (1000-1609 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{ScC}_2} &= -36\,433/T + 8,557 \quad (1609-1814 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{ScC}_2} &= -34\,718/T + 7,612 \quad (1814-2000 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{ScC}_2} &= -34\,302/T + 7,406 \quad (2000-T_{\text{пл}}). \end{aligned} \quad (5.18)$$

В табл. 5.4 приведены результаты расчетов газовой фазы над системой  $\text{ScC}_2-\text{C}$ . Из табл. 5.4 следует, что первым примесным компонентом в газовой фазе, кроме скандия, при температурах  $\leq 2500 \text{ K}$  является дикарбид скандия. Компоненты  $\text{ScC}_3$  и  $\text{ScC}_{4(\text{г})}$ , а также и углеродные компоненты, появляются при более высоких температурах. Давление скандия над системой  $\text{ScC}_2-\text{C}_{\text{гр}}$  согласно табл. 5.4 описывается уравнением:

$$\lg p_{\text{Sc}} = -22\,927/T + 5,113 \quad (1000-2500 \text{ K}). \quad (5.19)$$

ТАБЛИЦА 5.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{ScC}_2-\text{C}_{\text{гр}}$

Параметры	Температура, К						$\lg p = A/T + B$		T, К
	1000	1814	2500	3000	3600	3900	-A	B	
$-\lg p_{\text{Sc}_2}$	12,564	3,945	1,303	0,185	-0,720	-1,060	17184	5,528	1814—3900
$-\lg a_{\text{Sc}a_2}$	5,250	3,359	2,755	2,489	2,267	2,182	3992	-1,158	1814—3900
$-\lg K'_{\text{ScC}}$	14,792	5,494	2,360	0,979	-0,172	-0,615	20720	5,928	1000—3900
$-\lg K'_{\text{ScC}_2}$	48,288	20,678	11,371	7,269	3,851	2,536	61528	13,240	1000—3900
$-\lg K'_{\text{ScC}_4}$	98,598	41,777	22,629	14,190	7,158	4,453	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p_{\text{C}}$	29,293	12,451	6,789	4,305	2,245	1,459	Табл.	(3,1—3,2)	1000—3900
$-\lg p_{\text{C}_2}$	33,291	13,845	7,378	4,499	2,159	1,261	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p_{\text{C}_3}$	32,276	12,801	6,341	3,521	1,232	0,371	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p_{\text{C}_4}$	41,929	17,662	9,475	5,974	3,087	1,987	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p_{\text{C}_5}$	41,863	17,140	8,804	5,261	2,329	1,228	126582	28,004	1000—3900
$-\lg \Sigma p_{\text{C}}$	29,293	12,279	6,172	3,412	1,116	0,235	126582	28,004	1000—3900
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_2}$	29,292	12,067	5,770	2,982	0,653	-0,234	126582	28,004	1000—3900
$-\lg p_{\text{Sc}}$	17,814	7,304	4,058	2,674	1,547	1,222	20477	4,121	2500—3900
$-\lg p_{\text{ScC}}$	32,315	14,261	8,487	6,000	3,964	3,196	36848	6,252	2500—3900
$-\lg p_{\text{ScC}_2}$	28,261	11,527	6,315	4,028	2,186	1,505	34306	7,407	2500—3900
$-\lg p_{\text{ScC}_4}$	36,388	15,327	8,583	5,704	3,369	2,506	42322	8,346	2500—3900
$-\lg \Sigma p$	17,814	7,304	4,052	2,584	0,946	0,152	37159	9,376	3600—3900
Объемный состав, %:									
Sc	100,0	99,99	98,70	81,34	25,07	10,71	—	—	—
ScC	—	—	—	0,04	0,10	0,09	—	—	—
ScC <sub>2</sub>	—	0,01	0,55	3,60	6,67	5,67	—	—	—

Параметры	Температура, К						$\lg p = A/T + B$		
	1000	1814	2500	3000	3600	3900	-A	B	T, К
$\text{ScSc}_4$	—	—	—	0,08	0,38	0,44	—	—	—
C	—	—	0,18	1,90	5,03	4,93	—	—	—
$\text{C}_2$	—	—	0,05	1,22	6,12	7,78	—	—	—
$\text{C}_3$	—	—	0,52	11,57	51,77	60,39	—	—	—
$\text{C}_4$	—	—	—	0,04	0,72	1,46	—	—	—
$\text{C}_5$	—	—	—	0,21	4,14	8,40	—	—	—
$\lg y = \lg \frac{\sum p_C}{\sum p_{Sc}}$	-10,126	-3,857	-1,514	-0,250	0,825	1,209	19350	6,20	3000—3600

Суммарное давление газовой фазы в этом интервале температур получим:

$$\lg \Sigma p = -22\,937/T + 5,123 \quad (1000-2500 \text{ К}). \quad (5.20)$$

Экстраполяцией уравнений для активности скандия в карбиде на более высокие температуры были получены результаты расчетов состава газовой фазы вплоть до 3900 К (табл. 5.4). Как видно из табл. 5.4, с повышением температуры резко увеличивается концентрация молекул углерода и соответственно понижается концентрация паров скандия. Концентрация моноди- и тетракарбида скандия в газовой фазе с повышением температуры увеличивается, но с меньшей скоростью, чем молекул углерода.

Термодинамические константы и содержание компонентов газовой фазы при температурах >2500 К приведены в табл. 5.4. Температура кипения системы  $\text{ScC}_2$ — $\text{C}_{\text{гр}}$  составляет 3963 К. Основными компонентами газовой фазы (см. табл. 5.4) являются пары углерода. Как следует из табл. 5.4, соотношение содержаний углерода и скандия в парах над системой при 3600—3900 К существенно выше 2, что свидетельствует о том, что система теряет преимущественно углерод. Из этого следует, что при высоких температурах испарение  $\text{ScC}_2$  приобретает конгруэнтный характер.

Уравнение для интервала 3000—3600 при отношении  $\{\text{C}/\text{Sc}\} = y$  в газовой фазе приведено в табл. 5.4  $y = 2$  при  $T = 3280$  К. Следовательно, при температурах >3280 К испарение  $\text{ScC}_2$  носит конгруэнтный характер. Расчет конгруэнтной диссоциации  $\text{ScC}_2$  проводим по балансовому уравнению  $2\Sigma p_{Sc} = \Sigma p_C$ . Учитывая, что  $\Sigma p_{Sc} = p_{Sc} + p_{ScC} + p_{ScC_2} + p_{ScC_4}$  и  $\Sigma p_C = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3} + 4p_{C_4} + 5p_{C_5} + p_{ScC} + 2p_{ScC_2} + 4p_{ScC_4}$ , получим:

$$2p_{Sc} + p_{ScC} = p_C + 2(p_{C_2} + p_{ScC_4}) + 3p_{C_3} + 4p_{C_4} + 5p_{C_5}. \quad (5.21)$$

Учитывая, что  $p_{Sc} = K'_{ScC_2} p_{ScC_2} / p_C^2 = A / p_C^2$  получим:

$$p_{ScC_4} = \frac{A}{K'_{ScC_4}} p_C^2; \quad p_{C_2} = \frac{1}{K'_{C_2}} p_C^2; \quad p_{C_3} = \frac{1}{K'_{C_3}} p_C^2; \quad p_{C_4} = \frac{1}{K'_{C_4}} p_C^2;$$

$$p_{ScC} = \frac{A}{K'_{ScC} p_C}; \quad p_{C_5} = \frac{1}{K'_{C_5}} p_C^2.$$

Подставляя в уравнение (5.21) получим:

$$2A + \frac{A}{K'_{ScC}} p_C = p_C^2 + 2\left(\frac{1}{K'_{C_2}} + \frac{A}{K'_{ScC_4}}\right) p_C^2 + \frac{3}{K'_{C_3}} p_C^2 + \frac{4}{K'_{C_4}} p_C^2 + \frac{5}{K'_{C_5}} p_C^2. \quad (5.22)$$

Для 3600 и 3900 К получим следующие уравнения:

$$10^{-5,736} + 10^{-6,209} p_C = p_C^2 + 10^{2,659} p_C^2 + 10^{5,981} p_C^2 + 10^{6,497} p_C^2 + 10^{9,597} p_C^2;$$

$$10^{-3,740} + 10^{-5,068} p_C = p_C^2 + 10^{1,973} p_C^2 + 10^{4,483} p_C^2 + 10^{4,453} p_C^2 + 10^{6,768} p_C^2.$$

(5.23)

Результаты расчетов по уравнениям (5.23) приведены в табл. 5.5. Уравнения для давлений компонентов и общего давления газовой фазы приведены в табл. 5.5. Температура кипения  $\text{ScC}_2$  по уравнению для суммарного давления газовой фазы составляет 4134 К.

По уравнению для активности углерода в продуктах диссоциации  $\text{ScC}_2$  температура при  $a_C = 1$  равна 3277 К, что совпадает с результатами

ТАБЛИЦА 5.5

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{ScC}_2$

Параметры	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$\lg p = A/T + B$	
							A	B
Компоненты:	$T=3600 \text{ K}$		$T=3900 \text{ K}$		$T=4134 \text{ K}$			
Sc	1,311	53,37	0,703	52,11	0,290	50,12	28454	6,593
ScC	3,846	0,16	2,987	0,27	2,403	0,39	40201	7,321
$\text{ScC}_2$	2,186	7,12	1,505	8,22	1,042	8,87	31871	6,667
ScCu	3,605	0,27	2,926	0,31	2,465	0,34	31777	5,222
C	2,363	4,73	1,669	5,64	1,198	6,20	32479	6,659
$\text{C}_2$	2,395	4,40	1,681	5,48	1,087	8,00	33415	6,887
$\text{C}_3$	1,586	28,33	1,001	26,24	0,604	24,32	27378	6,019
$\text{C}_4$	3,559	0,30	2,887	0,34	2,431	0,36	31450	5,177
$\text{C}_5$	2,919	1,32	2,278	1,39	1,843	1,40	29999	5,414
$\Sigma$	1,038	100,0	0,420	100,0	—0,010	100,0	29822	6,996
$a_c$	0,118	—	0,210	—	(0,272)	—	—4306	—1,314

предыдущего расчета при отношении  $\{C/Sc\} = y$ .

Однако при температурах  $>2500 \text{ K}$  дикарбид скандия находится в жидком состоянии и в условиях потока конгруэнтный состав определяется балансом скоростей испарения.

Уравнение баланса потоков для конгруэнтного испарения  $\text{ScC}_2$  имеет вид:

$$2\Sigma w_{\text{Sc}} = \Sigma w_{\text{C}};$$

$$\Sigma w_{\text{Sc}} = w_{\text{Sc}} + w_{\text{ScC}} + w_{\text{ScC}_2} + w_{\text{ScC}_4}; \quad (5.24)$$

$$\Sigma w_{\text{C}} = w_{\text{C}} + 2w_{\text{C}_2} + 3w_{\text{C}_3} + 4w_{\text{C}_4} + 5w_{\text{C}_5} + w_{\text{ScC}} + 2w_{\text{ScC}_2} + 4w_{\text{ScC}_4};$$

$$2w_{\text{Sc}} + w_{\text{ScC}} = w_{\text{C}} + 2w_{\text{C}_2} + 2w_{\text{ScC}_4} + 3w_{\text{C}_3} + 4w_{\text{C}_4} + 5w_{\text{C}_5}.$$

Учитывая уравнение Лапгюра для изотермических условий получим:

$$1,033p_{\text{Sc}} + 0,46p_{\text{ScC}} = p_{\text{C}} + \sqrt{2}p_{\text{C}_2} + \sqrt{3}p_{\text{C}_3} + 2p_{\text{C}_4} + \sqrt{5}p_{\text{C}_5} + 0,7p_{\text{ScC}_4}. \quad (5.25)$$

Учитывая приведенные константы и пренебрегая ScC получим:

$$\begin{aligned} \text{при } 3600 \text{ K } 10^{-6,171} &= p_{\text{C}}^{\frac{1}{2}} + 10^{2,490} p_{\text{C}_2}^{\frac{1}{2}} + 10^{5,742} p_{\text{C}_3}^{\frac{1}{2}} + 10^{6,196} p_{\text{C}_4}^{\frac{1}{2}} + 10^{9,248} p_{\text{C}_5}^{\frac{1}{2}}; \\ \text{при } 3900 \text{ K } 10^{-4,176} &= p_{\text{C}}^{\frac{1}{2}} + 10^{1,187} p_{\text{C}_2}^{\frac{1}{2}} + 10^{4,244} p_{\text{C}_3}^{\frac{1}{2}} + 10^{4,152} p_{\text{C}_4}^{\frac{1}{2}} + 10^{6,418} p_{\text{C}_5}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Решая уравнения (5.26), вычисляем  $p_{\text{C}}$  и активности углерода в газовой фазе, для которых получено

$$\lg a_{\text{C}} = 4352/T - 1,371. \quad (5.27)$$

Уравнение (5.27), как и следовало ожидать, дает  $a_{\text{C}} = 1$  при  $3174 \text{ K}$ , т. е. при несколько более низкой температуре, однако этот сдвиг в данном случае невелик.

Результаты расчета равновесия карбида  $\text{ScC}_2$  с графитом и диссоциации  $\text{ScC}_2$  при высоких температурах являются приближенными. Однако из этих расчетов можно заключить, что карбиды скандия в твердом состоянии теряют в газовую фазу в основном скандий. Конгруэнтный переход в газовую фазу в данной системе возможен только для дикарбида скандия и только при высоких температурах (существенно выше температуры плавления дикарбида).

## 2. СИСТЕМА Y—C

По опубликованным данным в системе Y—C идентифицировано наибольшее для лантаноидов число химических соединений (см. табл. 5.1). Однако, как видно из фазовых диаграмм состояния системы Y—C, приведенных на рис. 5.1 и 5.2, реальное число химических соединений значительно меньше приведенного в табл. 5.1, 5.2. Как следует из рис. 5.2, при высоких температурах стабилизируются дикарбид иттрия и его твердые растворы, по-видимому, с химическим соединением вида  $\text{Y}_2\text{C}$ , имеющим однако широкую область гомогенности. Целью приведенного ниже термодинамического анализа, как и для системы Sc—C, является выявление условий конгруэнтного перехода в системе; а также давлений и состава газовой фазы в условиях равновесия дикарбида с графитом. Для насыщенного пара иттрия, пользуясь данными [28], получим следующие линейные функции:

$$\lg p_{\text{Y}} = -22101/T + 6,929 \quad (298-1000 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Y}} = -21753/T + 6,580 \quad (1000-1755 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Y}} = -21156/T + 6,240 \quad (1755-1801 \text{ K}); \quad (5.28)$$

$$\lg p_{\text{Y}} = -19984/T + 5,590 \quad (1801-3575 \text{ K});$$

$$\Delta G_{\text{Y}}^{\circ} = -382614 - 107,03T \quad (1801-3575 \text{ K}).$$

Е. Т. Туркдоган [26] для жидкого иттрия приводит выражение:

$$\Delta G_{\text{Y}}^{\circ} = -379029 - 105,35T \quad (1799-3613 \text{ K}). \quad (5.29)$$

Температура кипения иттрия по уравнениям (5.28) и (5.29) соответственно равна 3575 и 3597 K, т. е. несколько ниже, чем по данным [39] (3611 K) и [26] (3613 K). Однако эти различия незначительны и в дальнейших расчетах приняты параметры, приведенные в работе [28].

Тепловой эффект образования дикарбида иттрия определен с существенной погрешностью  $\Delta H_{\text{Y}_2\text{C}}^{\circ} = -113 \pm 25 \text{ кДж/моль}$  [24]. По таблицам справочника [24] для  $\Phi_{\text{Y}_2\text{C}_2}^{\circ}$ ,  $\Phi_{\text{Y}}^{\circ}$  и  $\Phi_{\text{C}}^{\circ}$  по уравнению  $\Delta \Phi_{\text{Y}_2\text{C}_2}^{\circ} = \Phi_{\text{Y}_2\text{C}_2}^{\circ} - \Phi_{\text{Y}}^{\circ} - 2\Phi_{\text{C}}^{\circ}$  и  $\Delta H_{\text{Y}_2\text{C}_2}^{\circ}$  вычисляем функции  $\Delta G_{\text{Y}}^{\circ}$  от температуры

$$\Delta G_{\text{Y}}^{\circ} = -112215 - 16,82T \quad (298-1000 \text{ K});$$

$$\Delta G_{\text{Y}}^{\circ} = -109140 - 19,87T \quad (1000-1801 \text{ K}); \quad (5.30)$$

$$\Delta G_{\text{Y}}^{\circ} = -105018 - 22,18T \quad (1801-2500 \text{ K}).$$

Из уравнений (5.30) получим:

$$\lg a_{\text{Y}_2\text{C}_2}/a_{\text{Y}_2\text{C}_2} = -5861/T - 0,879 \quad (298-1000 \text{ K});$$

$$\lg a_{\text{Y}_2\text{C}_2}/a_{\text{Y}_2\text{C}_2} = -5700/T - 1,038 \quad (1000-1801 \text{ K}); \quad (5.31)$$

$$\lg a_{\text{Y}_2\text{C}_2}/a_{\text{Y}_2\text{C}_2} = -5485/T - 1,158 \quad (1801-2500 \text{ K}).$$

Из уравнений (5.28) и (5.31) для давления пара иттрия над системой  $\text{Y}_2\text{C}_2\text{—C}_{\text{гр}}$  получим:

$$\lg p_{\text{Y}} = -27962/T + 6,050 \quad (298-1000 \text{ K});$$

$$\begin{aligned} \lg p_Y &= -27\,453/T + 5,542 \quad (1000-1755 \text{ K}); \\ \lg p_Y &= -26\,856/T + 5,202 \quad (1755-1801 \text{ K}); \\ \lg p_Y &= -25\,469/T + 4,432 \quad (1801-2500 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Для газообразного монокарбида иттрия по  $D_{0,YC} = 415 \pm 60$  кДж/моль, без учета  $\pm 60$  кДж/моль, константу атомизации получим:

$$\lg K'_{YC} = -22\,072/T + 5,990. \quad (5.33)$$

Константу атомизации молекул  $YC_2$  рассчитываем по уравнению (5.3) по  $D_{0,YC_2} = 1235$  кДж/моль:

$$\lg K'_{YC_2} = -65\,659/T + 13,453 \quad (1000-3000 \text{ K}). \quad (5.34)$$

Учитывая, что над системой  $YC_2-C_{гр}$

$$p_Y p_C^2 = p'_{YC_2} K'_{YC_2}, \quad (5.35)$$

используя уравнения (5.16), (5.32-35) для  $p'_{YC_2}$  получим:

$$\begin{aligned} \lg p'_{YC_2} &= -36\,864/T + 8,571 \quad (1000-1755 \text{ K}); \\ \lg p'_{YC_2} &= -36\,267/T + 8,231 \quad (1755-1801 \text{ K}); \\ \lg p'_{YC_2} &= -34\,880/T + 7,461 \quad (1801-2000 \text{ K}); \\ \lg p'_{YC_2} &= -34\,464/T + 7,255 \quad (2000-2500 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.36)$$

Энергия диссоциации тетракарбида иттрия по данным [24] равна 2458 кДж/моль. По уравнению (5.4) получим:

$$\lg K'_{YC_4} = -129\,518/T + 27,871. \quad (5.37)$$

Константу диссоциации  $YC_{4(г)}$  можно рассчитать по реакции

$$YC_{4(г)} = YC_{2(г)} + 2C_r; \quad D_0 = 2457,108 - 1234,594 =$$

$$= 1222,514 \text{ кДж/моль};$$

$$\begin{aligned} \Delta \Phi^\circ &= \Phi^\circ_{YC_{2(г)}} + 2\Phi^\circ_{C_r} - \Phi^\circ_{YC_{4(г)}} + \left( \frac{H_{298} - H_0}{T} \right) YC_{4(г)} - \\ &- \left( \frac{H_{298} - H_0}{T} \right) YC_{2(г)} - 2 \left( \frac{H_{298} - H_0}{T} \right) C_r; \end{aligned} \quad (5.38)$$

$$\Delta G^\circ = D_0 - \Delta \Phi^\circ T.$$

Энтальпии компонентов, участвующих в реакции по данным [24], составляют, Дж/моль:  $(H_{298} - H_0)_{YC_{2(г)}} = 10\,460$ ;  $(H_{298} - H_0)_{C_r} = 6535$ ;  $(H_{298} - H_0)_{YC_{4(г)}} = 16\,192$ . Учитывая уравнение (5.38) получим:  $\Delta G^\circ = 1\,222\,514 - \Delta \Phi^\circ T$ ;  $\Delta \Phi^\circ = \Delta G^\circ / T - 7339/T$ . Вычисляя  $\Delta \Phi^\circ$  по таблицам работы [24] получим:

$$\Delta G^\circ = 1\,225\,200 - 256,40T \quad (298-1800 \text{ K});$$

$$\Delta G^\circ = 1\,219\,000 - 252,95T \quad (1800-2800 \text{ K}).$$

Отсюда для константы  $K = p_{YC_2} p_C^2 / p_{YC_4}$

$$\begin{aligned} \lg K &= -63\,992/T + 13,392 \quad (298-1800 \text{ K}); \\ \lg K &= -63\,669/T + 13,212 \quad (1800-2800 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.39)$$

Константа атомизации тетракарбида иттрия  $YC_4$  составляет:  $K'_{YC_4} = KK'_{YC_2}$ . Учитывая уравнения (5.34) и (5.39) для  $K'_{YC_4}$  получим:

$$\begin{aligned} \lg K'_{YC_4} &= -129\,630/T + 26,845 \quad (1000-1800 \text{ K}); \\ \lg K'_{YC_4} &= -129\,306/T + 26,665 \quad (1800-2800 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.40)$$

Уравнения (5.37) и (5.40) имеют одинаковые тепловые эффекты, но различные свободные слагаемые. В справочнике [24] по данным [44] приведены следующие уравнения для интервала 2270-2550 K:

$$\lg p_Y = -(24\,230 \pm 850)/T + (9,45 \pm 0,35); \quad (5.41)$$

$$\lg p_{YC_2} = -(32\,860 \pm 690)/T + (11,95 \pm 0,28); \quad (5.42)$$

$$\lg p_{YC_4} = -(44\,560 \pm 2380)/T + (14,72 \pm 0,96). \quad (5.43)$$

В работе [24] не указаны единицы, в которых выражены давления компонентов газовой фазы. Если давления компонентов по уравнениям (5.41) — (5.43) выражены в паскалях, то уравнение (5.41) согласуется с уравнением (5.32), а уравнение (5.42) — с уравнением (5.36). Для тетракарбида из уравнений (5.16), (5.32) и (5.40) получим

$$\lg p_{YC_4} = 4 \lg p_C + \lg p_Y - \lg K'_{YC_4}; \quad (5.44)$$

$$\lg p_{YC_4} = -45\,471/T + 10,319 \quad (2000-2800 \text{ K}).$$

Сопоставление уравнений (5.43) и (5.44) при условии, что давление пара по уравнению (5.43) выражено в паскалях, показывает хорошее совпадение как по тепловому эффекту, так и по приведенному потенциалу. Другие предположения приводят к заниженным температурам кипения ди-карбида иттрия, которая по данным [45] составляет 4813 K и как будет показано ниже, завышена.

В справочнике [22] в уравнении для  $\lg p_{YC_4}$  допущена опечатка в уравнении (5.43) для теплового эффекта (суммножитель  $A$ ).

Результаты расчета равновесия системы  $YC_2-C_{гр}$  приведены в табл. 5.6. По данным табл. 5.6 для общего давления и компонентов газовой фазы получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lg \Sigma p &= -27\,294/T + 5,384 \quad (1000-2000 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p &= -26\,220/T + 4,847 \quad (2000-2500 \text{ K}); \end{aligned} \quad (5.45)$$

$$\begin{aligned} \lg \Sigma p &= -37\,962/T + 9,544 \quad (2500-3900 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p \bar{x}_r &= -38\,138/T + 8,875 \quad (1000-2000 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p \bar{x}_r &= -40\,620/T + 10,086 \quad (2000-2500 \text{ K}); \end{aligned} \quad (5.46)$$

$$\begin{aligned} \lg \Sigma p \bar{x}_r &= -41\,277/T + 10,349 \quad (2500-3900 \text{ K}); \\ \lg p_{YC_2} &= -36\,688/T + 8,398 \quad (1000-2000 \text{ K}); \\ \lg p_{YC_2} &= -34\,670/T + 7,389 \quad (2000-2500 \text{ K}); \end{aligned} \quad (5.47)$$

$$\begin{aligned} \lg p_{YC_2} &= -33\,588/T + 6,956 \quad (2500-3900 \text{ K}); \\ \lg p_{YC_4} &= -47\,832/T + 11,535 \quad (1000-2000 \text{ K}); \\ \lg p_{YC_4} &= -45\,710/T + 10,474 \quad (2000-2500 \text{ K}); \end{aligned} \quad (5.48)$$

$$\begin{aligned} \lg p_{YC_4} &= -44\,167/T + 9,857 \quad (2500-3900 \text{ K}); \\ \lg p_Y &= -27\,266/T + 5,356 \quad (1000-2000 \text{ K}); \\ \lg p_Y &= -25\,640/T + 4,453 \quad (2000-2500 \text{ K}); \\ \lg p_Y &= -25\,023/T + 4,296 \quad (2500-3900 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.49)$$

Из уравнений (5.45) следует, что температура кипения системы  $YC_2-C_{гр}$  равна 3977 K. При этом паровая фаза является практически чисто углеродной, так как по уравнению (5.46) для насыщенного пара углерода температура кипения составляет 3988 K. Соотношение содержаний углерода и иттрия в газовой фазе над системой  $YC_2-C_{гр}$  резко увеличивается с повышением температуры и в интервале 2500-3000 K составляет

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Y—C  
И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ YC<sub>2</sub>—C<sub>гp</sub>

ТАБЛИЦА 5.6

Параметры	Температура, К					
	1000	1801	2000	2500	3000	3900
—lgpY	15,172	5,506	4,376	2,361	1,045	—0,444
—lgay	6,738	4,203	3,901	3,352	2,986	2,564
—lgpY	21,910	9,709	8,277	5,713	4,031	2,120
—lgKYC	16,082	6,265	5,046	2,839	1,367	—0,331
—lgKYC <sub>2</sub>	52,206	23,004	19,377	12,811	8,433	3,383
—lgKYC <sub>4</sub>	102,785	45,132	37,988	25,057	16,437	6,490
—lgpYC	28,290	11,895	9,946	6,479	4,208	1,656
—lgpYC <sub>2</sub>	35,121	16,039	13,754	9,663	6,969	3,910
—lgpYC <sub>4</sub>	36,297	14,957	12,381	7,810	4,793	1,468
—lgpC	29,293	12,595	10,523	6,789	4,305	1,459
—lgpC <sub>2</sub>	29,293	12,422	10,224	6,162	3,412	0,235
—lgpC <sub>4</sub>	29,292	12,210	9,933	5,770	2,982	—0,234
—lgC <sub>гp</sub>	21,910	9,705	8,263	5,641	3,253	0,190
Объемный состав, %:						
Y	100,0	99,16	96,82	65,14	16,67	1,02
YC	—	—	—	0,01	0,02	0,02
YC <sub>2</sub>	—	0,64	2,07	11,16	11,09	3,42
YC <sub>4</sub>	—	—	0,01	0,52	2,88	5,28
C	—	0,13	0,55	5,47	8,87	5,38
ΣC <sub>x</sub>	—	0,19	1,09	23,17	69,36	90,28
lgy	—7,382	—2,501	—1,658	—0,044	1,006	1,666

$$\lg\{C/Y\} = -15\,750/T + 6,526. \quad (5.50)$$

При температуре 2645 К  $\{C/Y\} = 2$ , что соответствует конгруэнтному переходу дикарбида иттрия из конденсированного состояния в газообразное. Отсюда следует, что при температурах  $>2645$  К можно ожидать конгруэнтного испарения дикарбида иттрия.

Расчет конгруэнтного испарения дикарбида иттрия проводим по уравнению типа (5.24) для температур 3000 и 3900 К. Подставляя соответствующие константы получим:

$$\text{при } 3000 \text{ К } 10^{-12,340} = p^{\text{C}} + 10^{4,583} p^{\text{C}_2} + 10^{9,869} p^{\text{C}_4} + 10^{11,819} p^{\text{C}_6} + 10^{16,952} p^{\text{C}_8};$$

$$\text{при } 3900 \text{ К } 10^{-4,738} = p^{\text{C}} + 10^{2,163} p^{\text{C}_2} + 10^{4,483} p^{\text{C}_4} + 10^{4,453} p^{\text{C}_6} + 10^{6,768} p^{\text{C}_8}.$$

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарбида иттрия при 3000, 3900 и 4379 К приведены в табл. 5.7, в которой приведены также уравнения для парциальных давлений компонентов и общего давления газовой фазы при диссоциации дикарбида иттрия в рассмотренном интервале температур. Температура кипения YC<sub>2</sub> согласно расчету оценивается равной 4380 К, существенно отличается от приводимой в работе [24] по данным [45] 4813 К. Последняя практически совпадает с температурой, при которой  $p_{\text{YC}_2} = 1$  атм, по данным табл. 5.6 равной 4842 К. Для активности углерода в продуктах диссоциации дикарбида (см. табл. 5.7) получены уравнения:

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ YC<sub>2</sub>

ТАБЛИЦА 5.7

Параметры	—lgp <sub>i</sub>		i, %		—lgp <sub>i</sub>		i, %		lgp <sub>i</sub> = A/T + B	
	—lgp <sub>i</sub>		i, %		—lgp <sub>i</sub>		i, %		—A	B
Компоненты:	T=3000 К		T=3900 К		T=4379 К					
	Y	3,714	46,70	1,268	43,36	0,376	41,52	31 798	6,885	
	YC <sub>2</sub>	4,208	14,97	1,656	17,75	0,725	18,59	33 176	6,851	
	YC <sub>4</sub>	5,131	1,79	2,319	3,86	1,294	5,02	36 556	7,054	
	C	4,463	8,31	1,885	10,47	0,944	11,23	33 515	6,710	
	C <sub>2</sub>	4,817	3,68	2,123	6,05	1,141	7,13	35 022	6,857	
	C <sub>3</sub>	3,998	24,28	1,650	18,00	0,794	15,86	30 524	6,177	
	C <sub>4</sub>	6,637	0,06	3,690	0,16	2,616	0,24	38 311	6,133	
	C <sub>5</sub>	6,064	0,21	3,358	0,35	2,381	0,42	35 178	5,662	
	Σ	3,383	100,0	0,905	100,0	—0,006	100,0	32 214	7,355	
a <sub>C</sub>	0,158	—	0,426	—	(0,523)	—	—	—3484	—1,319	

$$\lg a_C = 3484/T - 1,319 \quad (3000 - 3900 \text{ К}). \quad (5.51)$$

Экстраполяция уравнения (5.51) в сторону понижения температуры для  $a_C = 1$  дает  $T = 2640$  К.

### 3. СИСТЕМА La—C

Диаграмма состояния системы La—C приведена на рис. 5.5. В этой системе установлены карбиды: La<sub>2</sub>C<sub>3</sub> и LaC<sub>2</sub> (в конденсированном состоянии) и LaC, LaC<sub>2</sub>, LaC<sub>3</sub> и LaC<sub>4</sub> (в газообразном состоянии). Энергии атомизации газообразных соединений лантана с углеродом и тепловой эффект образования дикарбида лантана из компонентов в стандартных состояниях при 298 К приведены в табл. 5.3.

Давления насыщенного пара лантана по данным [28] можно выразить следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{La}} &= -22\,444/T + 6,504 \quad (298 - 550 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{La}} &= -22\,394/T + 6,412 \quad (550 - 1134 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{La}} &= -22,176/T + 6,220 \quad (1134 - 1193 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{La}} &= -21\,821/T + 5,923 \quad (1193 - 2000 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{La}} &= -21\,810/T + 5,917 \quad (2000 - 3900 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.52)$$

Температура кипения лантана по данным [28] равна 3686 К, а по данным [39] — 3730 К. В справочнике [24] по данным [44] приведены энергии Гиббса образования карбидов лантана из компонентов в стандартных состояниях (кал/моль).

$$2\text{La} + 3\text{C}_{\text{гp}} = \text{La}_2\text{C}_3; \Delta G^\circ_T = -(473\,770 \pm 7500) + (231 \pm 7,2)T \quad (1009 - 1145 \text{ К}); \quad (5.53)$$

$$\text{La} + 2\text{C}_{\text{гp}} = \text{LaC}_2; \Delta G^\circ_T = -(240\,330 \pm 4100) + (119 \pm 4)T \quad (894 - 1145 \text{ К}). \quad (5.54)$$



Корректность этих данных вызывает сомнение, так как тепловой эффект образования  $\text{LaC}_2$  из компонентов в стандартных состояниях, приведенный для 298 К, равен  $-19$  ккал/моль. Трехкратное увеличение теплового эффекта необъяснимо.

В табл. 5.8 приведены данные о приведенных термодинамических потенциалах компонентов в реакции образования дикарида лантана по таблицам справочника [24]. Для энергии Гиббса образования дикарида лантана по данным табл. 5.8 получим:

$$\Delta G^\circ = -75\,275 - 16,97\,T \quad (298-550\text{ К}); \lg K = -3932/T - 0,886;$$

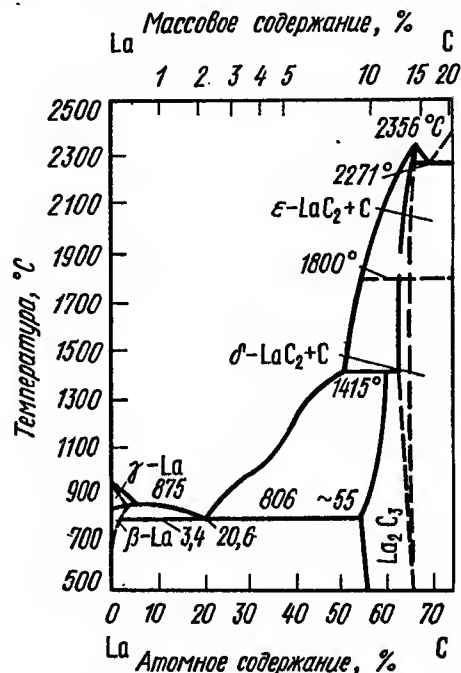


Рис.5.5. Диаграмма состояния La—C [22]

$$\Delta G^\circ = -72\,408 - 22,18\,T \quad (550-1193\text{ К}); \lg K = -3783/T - 1,158;$$

$$\Delta G^\circ = -70\,804 - 23,53\,T \quad (1193-2500\text{ К}); \lg K = -3698/T - 1,229.$$

(5.55)

Очевидно полное несогласие уравнений (5.54) и (5.55), поэтому и уравнение (5.53) нельзя использовать для расчетов. Для давлений пара лантана над системой  $\text{LaC}_2$ — $\text{C}_{\text{гр}}$  из уравнений (5.52) и (5.55) получим:

$$\lg p_{\text{La}} = -26\,376/T + 5,618 \quad (298-550\text{ К});$$

$$\lg p_{\text{La}} = -26\,176/T + 5,254 \quad (550-1134\text{ К});$$

$$\lg p_{\text{La}} = -25\,958/T + 5,062 \quad (1134-1193\text{ К});$$

$$\lg p_{\text{La}} = -25\,519/T + 4,694 \quad (1193-2000\text{ К});$$

$$\lg p_{\text{La}} = -25\,508/T + 4,688 \quad (2000-2500\text{ К}).$$

(5.56)

ТАБЛИЦА 5.8

ПРИВЕДЕННЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{LaC}_2$  ( $\Delta H^\circ_{f,298} = -79\,496$  Дж/моль)

T, K	$\Phi^\circ_{\text{LaC}_2}$	$\Phi^\circ_{\text{La}}$	$2\Phi^\circ_{\text{C}}$	$\Delta\Phi^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$-\lg a_{\text{La}} a_{\text{C}_2}$
298	71,174	56,902	11,464	2,208	80 333	14,073
550	85,360	61,128	14,937	9,295	84 608	8,035
1000	109,621	71,337	25,355	12,929	92 425	4,827
1193	121,470	75,354	29,877	16,239	98 869	4,329
1500	137,223	82,550	36,484	18,188	106 778	3,718
2000	156,900	91,755	46,024	19,121	117 738	3,075
2500	173,259	98,973	54,228	20,053	129 629	2,708

ТАБЛИЦА 5.9

ПРИВЕДЕННЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ  $\text{LaC}_2(\text{r})$  [ $D_0 = 1270$  кДж/моль;  $(H_{298} - H_0) \text{LaC}_2(\text{r}) = 10\,376$  Дж/моль]

T, K	$\Phi^\circ_{\text{LaC}_2(\text{r})}$	$\Phi^\circ_{\text{La}}$	$2\Phi^\circ_{\text{C}}$	$\Delta\Phi^\circ$	$\Delta G^\circ$	$-\lg K'_{\text{LaC}_2}$
298	227,052	161,095	272,136	206,179	1 208 528	211,711
1800	340,963	204,701	348,814	212,552	887 406	25,750
2000	344,971	207,692	353,236	215,957	838 086	21,888
2500	358,853	214,157	362,604	217,908	725 230	15,152
2800	365,951	217,505	367,505	218,922	657 018	12,256

Результаты расчета атомизации газообразного дикарида лантана по приведенным потенциалам представлены в табл. 5.9.

Для энергии Гиббса константы атомизации  $\text{LaC}_2(\text{r})$  по данным табл. 5.9 получим:

$$\Delta G^\circ = 1\,272\,246 - 213,80\,T \quad (298-1800\text{ К});$$

$$\Delta G^\circ = 1\,302\,110 - 230,39\,T \quad (1800-2800\text{ К});$$

$$\lg K'_{\text{LaC}_2} = -66\,450/T + 11,167 \quad (298-1800\text{ К});$$

$$\lg K'_{\text{LaC}_2} = -68\,010/T + 12,033 \quad (1800-2800\text{ К}).$$

Тогда как по усредненному уравнению (5.3) получили:

$$\lg K'_{\text{LaC}_2} = -67\,487/T + 13,535 \quad (1000-3000\text{ К}).$$

По экспериментальным данным [46] в интервале температур 1900—2600 К получено

$$\lg p_{\text{LaC}_2} = -(33\,270 \pm 310)/T + 7,807 \pm 0,14.$$

Давление пара дикарида лантана можно рассчитать по уравнению:

$$\lg p_{\text{LaC}_2} = 2\lg p_{\text{C}} + \lg p_{\text{La}} - \lg K'_{\text{LaC}_2}.$$

Подставляя в уравнение (5.60) данные из уравнений (5.16), (5.56) и (5.57) получим:

$$\lg p_{\text{LaC}_2} = -32\,154/T + 8,931 \quad (5.61)$$

и вместо формулы (5.57) для константы  $K'_{\text{LaC}_2}$  по уравнению (5.58) получим

$$\lg p_{\text{LaC}_2} = -32\,677/T + 7,429. \quad (5.62)$$

Результаты расчета  $p_{\text{LaC}_2}$ , например для 2500 К, приведены ниже:

Уравнение	(5.59)	(5.61)	(5.62)
$-\lg p_{\text{LaC}_2}$	$5,500 \pm 0,26$	3,93	5,64

Из этих данных следует, что результаты расчета по уравнению (5.62) константы атомизации дикарбида лантана хорошо согласуются с результатами экспериментов [46], поэтому уравнение (5.62) принято в дальнейших расчетах.

Для газообразного монокарбида лантана по энергии атомизации  $D_0 = 502 \pm 60$  кДж/моль и уравнению (5.2) получим:

$$\lg K'_{\text{LaC}} = -26\,617/T + 6,194. \quad (5.63)$$

Для  $\text{LaC}_4$  по  $D_0 = 2499$  кДж/моль и уравнению (5.4) получим:

$$\lg K'_{\text{LaC}_4} = -131\,659/T + 27,967. \quad (5.64)$$

По экспериментальным данным [46] давление тетракарбида лантана в интервале 1900—2600 К получено в виде уравнения:

$$\lg p_{\text{LaC}_4} = -43\,010/T + 10,061. \quad (5.65)$$

Отсюда по уравнению  $\lg K'_{\text{LaC}_4} = 4 \lg p_{\text{C}} + \lg p_{\text{La}} - \lg p_{\text{LaC}_4}$  получим

$$\lg K'_{\text{LaC}_4} = -131\,806/T + 27,179. \quad (5.66)$$

Для дальнейших расчетов принимаем уравнение (5.66).

В системе  $\text{La}-\text{C}$  установлены также молекулы  $\text{LaC}_3$ , тепловой эффект образования которых из компонентов в стандартных состояниях  $\Delta H_{f,0} = 795$  кДж/моль. Учитывая энергию сублимации углерода и лантана для энергии атомизации молекул  $\text{LaC}_3$ , получим:

$$D_{0\text{LaC}_3} = 3\Delta H_{f,0\text{C}} + \Delta H_{f,0\text{La}} - \Delta H_{f,0\text{LaC}_3(r)};$$

$$D_{0\text{LaC}_3} = 3 \cdot 711,185 + 430,343 - 794,96 = 1789,938 \text{ кДж/моль.}$$

По уравнению (1.38) для  $K'_{\text{LaC}_3}$  получим

$$\lg K'_{\text{LaC}_3} = -95\,080/T + 20,816 \quad (1000-3000 \text{ К}). \quad (5.67)$$

Термодинамические константы химических соединений лантана с углеродом приведены в табл. 5.10.

Результаты расчета состава газовой фазы над системой  $\text{LaC}_2-\text{C}_{\text{гр}}$  приведены в табл. 5.11.

Для общего давления и компонентов газовой фазы получим следующие уравнения:

$$\lg \Sigma p = -26\,175/T + 5,257 \quad (1000-2500 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p = -35\,580/T + 9,019 \quad (2500-3900 \text{ К}); \quad (5.68)$$

$$\lg p_{\text{LaC}} = -36\,560/T + 6,772 \quad (1000-2500 \text{ К});$$

$$\lg p_{\text{LaC}} = -36\,019/T + 6,556 \quad (2500-3900 \text{ К}); \quad (5.69)$$

ТАБЛИЦА 5.10  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА  
С УГЛЕРОДОМ

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1193	2000	2500	2670	3000
$-\lg p_{\text{La}}$	68,774	15,978	12,368	4,988	2,808	2,255	1,355
$-\lg a_{\text{La}} a_{\text{C}_2}^2$	14,074	4,940	4,328	3,078	2,708	2,614	2,462
$-\lg p_{\text{La}}$	82,848	20,918	16,696	8,066	5,516	4,869	3,817
$-\lg K'_{\text{LaC}}$	83,080	20,423	16,117	7,115	4,453	3,775	2,678
$-\lg K'_{\text{LaC}_2}$	212,818	53,952	43,034	20,209	13,460	11,741	8,961
$-\lg K'_{\text{LaC}_3}$	298,084	74,264	58,882	26,724	17,216	14,794	10,877
$-\lg K'_{\text{LaC}_4}$	414,900	104,627	83,304	38,724	25,543	22,187	16,756
$-\lg p_{\text{C}}^*$	117,603	29,293	23,222	10,526	6,789	5,842	4,305
							1,459

ТАБЛИЦА 5.11  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{LaC}_2-\text{C}_{\text{гр}}$

Параметры	Температура, К						
	1000	1193	2000	2500	2670	3000	3900
$-\lg p_{\text{La}}$	20,918	16,696	8,066	5,516	4,869	3,817	1,852
$-\lg p_{\text{LaC}}$	29,788	23,801	11,477	7,852	6,936	5,444	2,680
$-\lg p_{\text{LaC}_2}$	25,552	20,106	8,909	5,634	4,812	3,466	1,002
$-\lg p_{\text{LaC}_3}$	34,533	27,480	12,920	8,667	7,601	5,855	2,667
$-\lg p_{\text{LaC}_4}$	33,463	26,280	11,466	7,127	6,050	4,281	1,073
$-\lg p_{\text{C}}$	29,293	23,222	10,526	6,789	5,842	4,305	1,459
$-\lg p_{\text{C}_2}$	33,291	26,280	11,623	7,378	6,260	4,499	1,261
$-\lg p_{\text{C}_3}$	32,276	25,255	10,573	6,341	5,130	3,521	0,371
$-\lg p_{\text{C}_4}$	41,929	33,180	14,867	9,475	8,137	5,974	1,987
$-\lg p_{\text{C}_5}$	41,863	32,950	14,288	8,804	7,450	5,261	1,228
$-\lg \Sigma p$	20,918	16,696	8,005	5,213	4,402	3,026	0,104
Объемный состав, %:							
La	100,0	99,96	86,87	49,77	34,13	16,20	1,79
LaC	—	—	0,03	0,23	0,29	0,38	0,27
LaC <sub>2</sub>	—	0,04	12,47	37,93	38,92	36,35	12,65
LaC <sub>3</sub>	—	—	—	0,04	0,06	0,15	0,27
LaC <sub>4</sub>	—	—	0,03	0,22	2,25	5,57	10,74
C	—	—	0,30	2,66	3,63	5,26	4,42
C <sub>2</sub>	—	—	0,02	0,68	1,39	3,37	6,97
C <sub>3</sub>	—	—	0,27	7,45	18,71	32,02	54,08
C <sub>4</sub>	—	—	—	—	0,02	0,12	1,31
C <sub>5</sub>	—	—	—	0,03	0,09	0,58	7,52
$\lg y^*$	-8,254	-3,014	-1,181	-0,231	0,296	0,781	1,311

\* Без  $\text{LaC}_2$ .

$$\lg p_{\text{LaC}_2} = -33\,197/T + 7,645 \quad (1000-2500 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{LaC}_3} = -32\,259/T + 7,269 \quad (2500-3900 \text{ K}); \quad (5.70)$$

$$\lg p_{\text{LaC}_3} = -43\,110/T + 8,577 \quad (1000-2500 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{LaC}_3} = -41\,786/T + 8,047 \quad (2500-3900 \text{ K}); \quad (5.71)$$

$$\lg p_{\text{LaC}_4} = -43\,893/T + 10,430 \quad (1000-2500 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{LaC}_4} = -42\,162/T + 9,738 \quad (2500-3900 \text{ K}). \quad (5.72)$$

Температура кипения системы  $\text{LaC}_2\text{—C}_{\text{гр}}$  составляет 3942 К. Для отношения углерода к лантану в газовой фазе по данным табл. 5.11 получим:

$$\lg y = -11\,772/T + 4,705. \quad (5.73)$$

Отношение  $y = [\text{C}/\text{La}] = 2$  при  $T = 2673 \text{ K}$ . Следовательно, при температурах  $> 2673 \text{ K}$  испарение  $\text{LaC}_2$  конгруэнтно. Для конгруэнтного испарения балансовое уравнение получим:

$$2p_{\text{La}} + p_{\text{LaC}} = p_{\text{C}} + p_{\text{LaC}_3} + 2p_{\text{C}_2} + 2p_{\text{LaC}_4} + 3p_{\text{C}_3} + 4p_{\text{C}_4} + 5p_{\text{C}_5}.$$

После подстановки констант, выражая через  $p_{\text{C}}$ , получим

$$2A + \frac{A}{K'_{\text{LaC}}} p_{\text{C}} = \left(1 + \frac{A}{K'_{\text{LaC}_3}}\right) p_{\text{C}}^3 + 2\left(\frac{1}{K'_{\text{C}_2}} + \frac{A}{K'_{\text{LaC}_4}}\right) p_{\text{C}}^4 +$$

$$+ \frac{3}{K'_{\text{C}_3}} p_{\text{C}}^5 + \frac{4}{K'_{\text{C}_4}} p_{\text{C}}^6 + \frac{5}{K'_{\text{C}_5}} p_{\text{C}}^7. \quad (5.74)$$

После подстановки констант в уравнение (5.74) для 3000 и 3900 К соответственно получим:

$$10^{-12,126} + 10^{-9,749} p_{\text{C}} = 10^{0,012} p_{\text{C}}^3 + 10^{4,835} p_{\text{C}}^4 + 10^{9,869} p_{\text{C}}^5 + 10^{11,819} p_{\text{C}}^6 +$$

$$+ 10^{16,982} p_{\text{C}}^7;$$

$$10^{-4,470} + 10^{-4,140} p_{\text{C}} = 10^{0,026} p_{\text{C}}^3 + 10^{2,360} p_{\text{C}}^4 + 10^{4,483} p_{\text{C}}^5 +$$

$$+ 10^{4,453} p_{\text{C}}^6 + 10^{6,768} p_{\text{C}}^7.$$

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарбида лантана приведены в табл. 5.12.

ТАБЛИЦА 5.12

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОМ ИСПАРЕНИИ ДИКАРБИДА ЛАНТАНА								
Компо- ненты	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	$B$
	$T = 3000 \text{ K}$		$T = 3900 \text{ K}$		$T = 4198 \text{ K}$			
C	4,425	4,52	1,836	5,68	1,223	5,94	33657	6,794
C <sub>2</sub>	4,739	2,19	2,015	3,76	1,370	4,24	35412	7,065
C <sub>3</sub>	3,881	15,81	1,502	12,26	0,939	11,44	30927	6,428
C <sub>4</sub>	6,454	0,04	3,495	0,12	2,795	0,16	38467	6,368
C <sub>5</sub>	5,861	0,17	3,113	0,30	2,463	0,34	35724	6,047
La	3,577	31,84	1,099	31,01	0,513	30,51	32214	7,161
LaC	5,324	0,57	2,304	1,94	1,589	2,56	39260	7,763
LaC <sub>2</sub>	3,466	41,11	1,002	38,77	0,419	37,90	32032	7,211
LaC <sub>3</sub>	5,975	0,13	3,044	0,35	2,350	0,45	38103	6,726
LaC <sub>4</sub>	4,521	3,62	1,826	5,81	1,187	6,46	35035	7,157
Σ	3,080	100,00	0,590	100,00	-0,0026	100,00	32370	7,710

Температура кипения дикарбида лантана 4198 К. Температурные зависимости давлений компонентов газовой фазы при диссоциации дикарбида лантана, приведенные в табл. 5.12, получены для рассмотренного интервала 3000—3900 К. Экстраполяция давлений компонентов газовой фазы на температуру кипения, получению по экстраполяции уравнения для суммарного давления, показывает, что и при этой температуре конгруэнтность соблюдается, т. е. суммарный состав газовой фазы соответствует дикарбиду лантана.

Для активности углерода  $a_{\text{C}} = p_{\text{C}}/p_{\text{C}}^0$  в продуктах диссоциации получим следующее уравнение:

$$\lg a_{\text{C}} = 3206/T - 1,189, \quad (5.75)$$

из которого следует, что активность углерода в продуктах диссоциации дикарбида лантана равна 1 при температурах 2696 К, близкой к значению  $T = 2673 \text{ K}$ , рассчитанному из данных равновесия системы  $\text{LaC}_2\text{—C}_{\text{гр}}$ .

Таким образом, температура конгруэнтного перехода дикарбида лантана очень близка к температуре плавления дикарбида и не исключено, что минимальная температура конгруэнтного испарения  $\text{LaC}_2$  может быть и в области еще кристаллического состояния этого химического соединения.

#### 4. СИСТЕМА Се—С

Диаграмма состояния системы Се—С приведена на рис. 5.6. Для конденсированных фаз карбидов церия имеются следующие данные об энергиях Гиббса для трех карбидов  $\text{CeC}$ ,  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  и  $\text{CeC}_2$ :

$$\text{CeC}; \Delta G_f^\circ = -116\,734 + 34,31 T \quad (815-940 \text{ K}) \quad [47];$$

$$\text{Ce}_2\text{C}_3; \Delta G_f^\circ = -188\,280 - 14,64 T \quad (1071-1473 \text{ K}) \quad [26];$$

$$\text{CeC}_2; \Delta G_f^\circ = -85\,228 - 26,99 T \quad (1071-2523 \text{ K}) \quad [26].$$

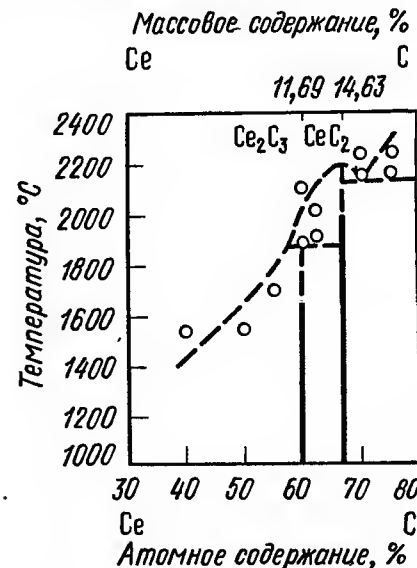


Рис. 5.6. Диаграмма состояния Се—С [22]

Для монокарбида церия кроме того указаны  $\Delta G_{f,298}^\circ = -125\,520$  Дж/моль.  $\Delta H_{f,298}^\circ = -133\,890$  Дж/моль и  $\Delta S_{f,298}^\circ = 16,74$  Дж/(моль · К), а для  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  в интервале 1109—1208 К в работе [24] по данным [48] приведено уравнение:

$$\Delta G_f^\circ = -(427\,200 \pm 31\,190) + (184,81 \pm 27,11) T.$$

Из сравнения значений  $\Delta G_f^\circ$  для  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  по данным [26] и [48] видно их принципиальное различие по зависимости этого параметра от температуры, хотя абсолютные значения в указанном интервале температур и совпадают в пределах точности оценки этого параметра. Данные [48] не согласуются с значениями аналогичных параметров для других лантаноидов, поэтому вероятно являются ошибочными.

Для дикарбида церия по  $\Delta H_{f,298}^\circ = -97\,069$  Дж/моль и приведенным термодинамическим потенциалам компонентов реакции получены уравнения:

$$\Delta G_f^\circ = -90\,530 - 20,96 T \quad (298-1071 \text{ К});$$

$$\Delta G_f^\circ = -84\,475 - 27,24 T \quad (1071-2500 \text{ К});$$

откуда

$$\lg a_{\text{Ce}} a_{\text{C}}^2 = -4728/T - 1,095 \quad (298-1071 \text{ К});$$

$$\lg a_{\text{Ce}} a_{\text{C}}^2 = -4412/T - 1,423 \quad (1071-2500 \text{ К}). \quad (5.76)$$

Эти уравнения удовлетворительно согласуются с данными [26]. Для насыщенного пара церия по данным [26]

$$\lg p_{\text{Ce}}^\circ = -21\,606/T + 5,839 \quad (1071-3700 \text{ К}). \quad (5.77)$$

Для твердого церия давление насыщенного пара при  $\Delta H_{s,298}^\circ = -422,75$  кДж/моль и приведенный потенциал можно определять по следующим выражениям:

$$\Delta G_f^\circ = 421\,982 - 119,66 T \quad (298-1071 \text{ К});$$

$$\lg p_{\text{Ce}}^\circ = -22\,040/T + 6,250 \quad (298-1071 \text{ К}). \quad (5.78)$$

В системе Се—С можно сопоставить равновесия смежных карбидов. Для равновесия  $\text{CeC} - \text{Ce}_2\text{C}_3$  получим:

$$3\text{CeC} = \text{Ce}_2\text{C}_3 + \text{Ce}; \quad \Delta G_f^\circ = 161\,920 - 117,6 T. \quad (5.79)$$

Из энергии Гиббса реакции (5.79) следует, что карбид церия СеС стабилен лишь при температурах <1376 К, а при температурах >1376 К он диспропорционирует на церий и карбид  $\text{Ce}_2\text{C}_3$ .

Для равновесия  $\text{Ce}_2\text{C}_3 - \text{CeC}_2$  получим

$$2\text{Ce}_2\text{C}_3 = 3\text{CeC}_2 + \text{Ce}; \quad \Delta G_f^\circ = 119\,600 - 54,86 T. \quad (5.80)$$

Отсюда, если экстраполировать уравнение Гиббса для высоких температур, получим, что  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  в свою очередь, диспропорционирует при температурах ~2100 К. Таким образом, в системе Се—С как и в других системах лантаноидов наиболее стабилен дикарбид церия.

В газообразном состоянии установлены три химических соединения церия с углеродом СеС,  $\text{CeC}_2$  и  $\text{CeC}_4$ . Учитывая энергию атомизации СеС  $D_0 = 451\,870 \pm 29\,300$  Дж/моль, для константы по уравнению (5.3) получим:

$$\lg K_{\text{CeC}} = -23\,998/T + 6,076. \quad (5.81)$$

По экспериментальным данным [49] для интервала 1990—2300 К

$$\lg p_{\text{Ce}} = -(25\,100 \pm 720)/T + (5,49 \pm 0,34);$$

$$\lg p_{\text{CeC}_2} = -(31\,800 \pm 760)/T + (8,21 \pm 0,35).$$

Используя эти уравнения и выражение (5.16), получим:

$$\lg K'_{\text{CeC}_2} = 2 \lg p_{\text{C}}^\circ + \lg p_{\text{Ce}} - \lg p_{\text{CeC}_2} = -67\,954/T + 13,556. \quad (5.82)$$

Согласно уравнению (5.82)  $D_{0,\text{CeC}_2} = 1279$  кДж/моль, что близко к значению  $D_0 = 1270$  кДж/моль. Более того, при  $D_{0,\text{CeC}_2} = 1279$  кДж/моль по уравнению (5.3) получим

$$\lg K'_{\text{CeC}_2} = -67\,954/T + 13,557, \quad (5.83)$$

что совпадает с уравнением (5.82).

По уравнению (5.4) и  $D_{0,\text{CeC}_4} = 2544$  кДж/моль [49] получим:

$$\lg K'_{\text{CeC}_4} = -134\,998/T + 28,051. \quad (5.84)$$

Используя уравнения (5.16), (5.76), (5.77) и (5.84), рассчитаем давление  $\text{CeC}_4$  над системой  $\text{CeC}_2 - \text{C}_{\text{гр}}$ :

$$\lg p_{\text{CeC}_4} = 4 \lg p_{\text{C}}^\circ + \lg p_{\text{Ce}} - \lg K'_{\text{CeC}_4};$$

$$\lg p_{\text{CeC}_4} = -40\,348/T + 8,937. \quad (5.85)$$

По экспериментальным данным [49]

$$\lg p_{\text{CeC}_4} = -(38\,800 \pm 5000)/T + (9,6 \pm 2,2). \quad (5.86)$$

Из сравнения видно, что уравнения (5.85) и (5.86) удовлетворительно согласуются.

Как уже отмечалось, в системе Се—С можно рассмотреть не только равновесие  $\text{CeC}_2 - \text{C}_{\text{гр}}$ , но и другие равновесия, в частности  $\text{Ce} - \text{Ce}_2\text{C}_3$  (>1380 К),  $\text{Ce}_2\text{C}_3 - \text{CeC}_2$ . В табл. 5.13 приведены активности углерода в церия в указанных системах.

ТАБЛИЦА 5.13

АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА И ЦЕРИЯ  
ПРИ РАВНОВЕСИЯХ  
 $\text{Ce}_2\text{C}_3 - \text{Ce}$ ,  $\text{Ce}_2\text{C}_3 - \text{CeC}_2$  и  $\text{CeC}_2 - \text{C}_{\text{гр}}$

T, К	$-\lg a_{\text{C}}$	$-\lg a_{\text{Ce}}$	$-\lg a_{\text{C}}$	$-\lg a_{\text{Ce}}$	$-\lg a_{\text{C}}$
	Ce— $\text{Ce}_2\text{C}_3$	$\text{Ce}_2\text{C}_3$ — $\text{CeC}_2$	$\text{CeC}_2$ — $\text{C}_{\text{гр}}$		
1500	2,44	1,510	1,686	12,942	0,00
2000	1,894	0,458	1,666	8,600	0,00
2340	(1,656)	0,00	1,656	6,706	0,00
2500	(1,566)	0,00	1,653	5,994	0,00
3000	(1,348)	0,00	1,645	4,257	0,00

При  $\geq 2340$  К фаза  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  диссоциирует и в равновесии находится  $\text{CeC}_2$  с твердым или жидким раствором углерода в церии, активность которого условию принята равной 1.

Термодинамические константы компонентов системы Се—С приведены в табл. 5.14, а в табл. 5.15 результаты расчетов равновесия в системе  $\text{CeC}_2 - \text{C}_{\text{гр}}$ .

Для суммарного давления и основных компонентов газовой фазы над системой получим следующие уравнения:

$$\lg \Sigma p = -26\,830/T + 5,193 \quad (1071-2500 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p = -37\,363/T + 9,406 \quad (2500-3900 \text{ К}); \quad (5.87)$$

ТАБЛИЦА 5.14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $\text{Ce}-\text{C}$ 

Параметры	Температура, К						
	298	1071	1500	2000	2500	3000	3900
$-\lg p_{\text{Ce}}^{\text{ж}}$	67,673	14,332	8,565	4,964	2,803	1,363	-0,299
$-\lg a_{\text{Ce}}^{\text{ж}} a_{\text{C}}^3$	—	9,947	7,321	(5,682)	—	—	—
$-\lg a_{\text{Ce}}^{\text{ж}} a_{\text{C}}^2$	16,953	5,526	4,364	3,629	3,188	2,894	2,554
$-\lg K'_{\text{CeC}}$	74,414	16,331	9,923	5,923	3,523	1,923	0,077
$-\lg K'_{\text{CeC}_2}$	214,362	49,892	31,746	20,420	13,625	9,094	3,867
$-\lg K'_{\text{CeC}_4}$	424,735	97,998	61,948	39,448	25,948	16,948	6,564

ТАБЛИЦА 5.15

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{CeC}_2-\text{C}_{\text{гр}}$ 

Параметры	Температура, К					
	1071	1500	2000	2500	3000	3900
$-\lg p_{\text{Ce}}$	19,858	12,929	8,593	5,991	4,257	2,255
$-\lg p_{\text{CeC}}$	26,806	16,772	10,526	6,789	4,305	1,459
$-\lg p_{\text{CeC}_2}$	30,333	19,778	13,196	9,257	6,639	3,677
$-\lg p_{\text{CeC}_4}$	23,578	14,727	9,255	5,943	3,773	1,307
$-\lg p_{\text{CeC}_6}$	29,084	18,069	11,249	7,197	4,529	1,529
$-\lg p_{\text{C}_2}$	30,417	18,813	11,623	7,378	4,499	1,261
$-\lg p_{\text{C}_3}$	29,400	17,751	10,573	6,341	3,521	0,371
$-\lg p_{\text{C}_4}$	38,344	23,797	14,867	9,475	5,974	1,987
$-\lg p_{\text{C}_5}$	38,211	23,406	14,288	8,804	5,261	1,228
$-\lg \Sigma p$	19,858	12,922	8,499	5,539	3,192	0,174
Объемный состав, %:						
Ce	99,98	98,42	80,45	35,35	8,61	0,83
CeC	—	—	—	0,02	-0,04	0,03
CeC <sub>2</sub>	0,02	1,56	17,52	39,49	26,23	7,37
CeC <sub>4</sub>	—	—	0,18	2,20	4,60	4,42
C	—	0,02	0,94	5,63	7,71	5,19
C <sub>2</sub>	—	—	0,08	1,45	4,93	8,19
C <sub>3</sub>	—	—	0,84	15,79	46,87	63,59
C <sub>4</sub>	—	—	—	0,01	0,16	1,54
C <sub>5</sub>	—	—	—	0,06	0,85	8,84
$\lg y$	-6,940	-3,686	-1,307	0,238	1,137	1,725

$$\lg p_{\text{Ce}} = -25\,983/T + 4,402 \quad (1071-2500 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Ce}} = -26\,018/T + 4,416 \quad (2500-3900 \text{ K});$$

(5.88)

$$\lg p_{\text{CeC}} = -39\,490/T + 6,539 \quad (1071-2500 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{CeC}} = -38\,860/T + 6,287 \quad (2500-3900 \text{ K});$$

(5.89)

$$\lg p_{\text{CeC}_2}^{\text{ж}} = -33\,043/T + 7,274 \quad (1071-2500 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{CeC}_2}^{\text{ж}} = -32\,286/T + 6,971 \quad (2500-3900 \text{ K});$$

(5.90)

$$\lg p_{\text{CeC}_4} = -41\,010/T + 9,207 \quad (1071-2500 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{CeC}_4} = -39\,474/T + 8,592 \quad (2500-3900 \text{ K}).$$

(5.91)

Температура кипения системы  $\text{CeC}_2-\text{C}_{\text{гр}}$  равна 3969 К. Уравнения (5.90) и (5.91) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [49].

Отношение  $\{C/\text{Ce}\}=y$  (без учета  $\text{CeC}_2$ ) интенсивно увеличивается с повышением температуры и в интервале 2500—3000 К это отношение становится больше, чем в конденсированной фазе дикарида церия, т. е.  $y > 2$ . Для отношения  $\{C/\text{Ce}\}=y$  по данным табл. 5.15 получим:

$$\lg y = -16\,485/T + 6,832 \quad (2500-3000 \text{ K}) \quad (5.92)$$

$$y = 2 \text{ при } T = 2524 \text{ К.}$$

Следовательно, при температурах  $> 2524$  К испарение дикарида церия приобретает конгруэнтный характер. Балансовое уравнение для расчета конгруэнтного перехода дикарида церия аналогично предыдущим с учетом в газовой фазе  $\text{Ce}$ ,  $\text{CeC}$ ,  $\text{CeC}_4$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  и  $\text{C}_5$  для температур 3000 и 3900 К получим следующие:

$$3000 \text{ К: } 10^{-12,566} + 10^{-10,944} p_{\text{C}} = p_{\text{C}}^{\text{ж}} + 10^{4,698} p_{\text{C}}^{\text{ж}} + 10^{9,869} p_{\text{C}}^{\text{ж}} +$$

$$+ 10^{11,819} p_{\text{C}}^{\text{ж}} + 10^{16,952} p_{\text{C}}^{\text{ж}};$$

$$3900 \text{ К: } 10^{-4,873} + 10^{-5,097} p_{\text{C}} = p_{\text{C}}^{\text{ж}} + 10^{2,146} p_{\text{C}}^{\text{ж}} + 10^{4,483} p_{\text{C}}^{\text{ж}} +$$

$$+ 10^{4,453} p_{\text{C}}^{\text{ж}} + 10^{6,768} p_{\text{C}}^{\text{ж}}.$$

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарида церия приведены в табл. 5.16, по данным которой при 3000 и 3900 К рассчитаны уравнения для парциальных давлений и суммарного давления газовой фазы. Температура кипения, рассчитанная по уравнению для суммарного давления при испарении дикарида церия, получена равной 4353 К. Для этой температуры рассчитаны давления и состав газовой фазы.

ТАБЛИЦА 5.16

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{CeC}_2$ 

Параметры	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$\lg p_i = A/T + B$		
							$-A$	$B$	
Компоненты:	$T=3000 \text{ K}$		$T=3900 \text{ K}$		$T=4353 \text{ K}$				
	Ce	3,841	32,79	1,346	33,03	0,480	32,89	32435	6,971
	CeC	6,431	0,08	3,183	0,48	2,056	0,87	42224	7,644
	CeC <sub>2</sub>	3,773	38,36	1,307	36,14	0,452	35,09	32058	6,913
	CeC <sub>4</sub>	4,945	2,58	2,438	2,67	1,568	2,68	32591	5,919
	C	4,513	6,98	1,914	8,93	1,013	9,65	33787	6,749
	C <sub>2</sub>	4,913	2,78	2,171	4,95	1,230	5,85	35646	6,959
	C <sub>3</sub>	4,145	16,28	1,736	13,46	0,900	12,51	31317	6,294
	C <sub>4</sub>	6,806	0,04	3,807	0,11	2,766	0,17	38987	6,190
	C <sub>5</sub>	6,301	0,11	3,503	0,23	2,532	0,29	36374	5,824
	$\Sigma$	3,357	100,0	0,865	100,0	-0,003	100,00	32396	7,442
	$-\lg a$	0,208	—	0,455	—	0,541	—	—	—

Как видно из табл. 5.16, суммарное давление, рассчитанное по сумме давлений отдельных компонентов, равно 1 атм и состав газовой фазы соответствует условию конгруэнтности испарения дикарбида. В табл. 5.16 приведены также значения активности углерода в системе. Экстраполяция уравнения  $\lg a_C = 3211/T - 1,278$  на более низкие температуры дает  $a_C = 1$  при 2512 К, что практически совпадает с ранее полученным результатом по уравнению (5.92).

## 5. СИСТЕМА Pr—C

В конденсированном состоянии в системе Pr—C установлено два карбида  $\text{Pr}_2\text{C}_3$  и  $\text{PrC}_2$ . Температура плавления карбида  $\text{Pr}_2\text{C}_3$  составляет 1830 К, карбида  $\text{PrC}_2$  — 2808 К. Температура плавления празеодима составляет 1204 К, кипения — 3785 К [24, 39]. Тепловой эффект сублимации празеодима  $\Delta H_{s,298} = 372,750$  кДж/моль. Для насыщенного пара празеодима получены следующие уравнения:

$$\begin{aligned}\lg p_{\text{Pr}} &= -19\,390/T + 5,783 \quad (298-1068 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Pr}} &= -18\,957/T + 5,377 \quad (1068-1204 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Pr}} &= -18\,305/T + 4,836 \quad (1204-3785 \text{ К}).\end{aligned}\quad (5.93)$$

При выводе уравнения (5.93) для высокотемпературного интервала учтена температура кипения празеодима 3785 К. Для  $\text{Pr}_2\text{C}_3$  в работе [24] по данным [48] для интервала 1052—1170 К приведена  $\Delta G^\circ = -(423\,430 \pm 20\,320) + (195,77 \pm 18,16)T$ . Однако, как и для карбида церия  $\text{Ce}_2\text{C}_3$ , это уравнение следует считать ошибочным.

Для дикарбида празеодима с учетом  $\Delta H_{f,298} = -84\,517$  кДж/моль и таблиц приведенных потенциалов компонентов реакции при его образовании получим:

$$\begin{aligned}\text{Pr}_{\text{тв}} + 2\text{C} &= \text{PrC}_2; \quad \Delta G^\circ = -76\,417 - 27,28 T \quad (298-1408 \text{ К}); \\ \text{Pr}_{\text{тв}} + 2\text{C} &= \text{PrC}_2; \quad \Delta G^\circ = -73\,417 - 29,41 T \quad (1408-2808 \text{ К});\end{aligned}\quad (5.94)$$

Для константы  $K = a_{\text{Pr}} a_{\text{C}}^2$  из уравнений (5.94) получим:

$$\begin{aligned}\lg a_{\text{Pr}} a_{\text{C}}^2 &= -3991/T - 1,425 \quad (298-1408 \text{ К}); \\ \lg a_{\text{Pr}} a_{\text{C}}^2 &= -3835/T - 1,536 \quad (1408-2808 \text{ К}).\end{aligned}\quad (5.95)$$

Из уравнений (5.93) и (5.95) для давления пара празеодима над системой  $\text{PrC}_2$ —C<sub>гр</sub> получим:

$$\begin{aligned}\lg p_{\text{Pr}} &= -23\,381/T + 4,358 \quad (298-1068 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Pr}} &= -22\,948/T + 3,952 \quad (1068-1204 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Pr}} &= -22\,296/T + 3,411 \quad (1204-1408 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Pr}} &= -22\,140/T + 3,300 \quad (1408-2808 \text{ К}).\end{aligned}\quad (5.96)$$

В газообразном состоянии в данной системе идентифицированы  $\text{PrC}_2$  и  $\text{PrC}_4$ . Не исключена вероятность образования и других газообразных молекул:  $\text{PrC}$  и  $\text{PrC}_3$ , но как следует из предыдущего анализа систем лантана и церия, они появляются при повышенных температурах лишь в малых количествах, поэтому не определяют характера испарения карбидов.

Энергия атомизации газообразных карбидов  $\text{PrC}_2$  и  $\text{PrC}_4$  соответственно равна  $D_{0,\text{PrC}_2} = 1261$  и  $D_{0,\text{PrC}_4} = 2509$  кДж/моль. Для констант атомизации по уравнениям (5.3) и (5.4) соответственно получим:

$$\lg K'_{\text{PrC}_2} = -67\,019/T + 13,519 \quad (1000-3000 \text{ К});\quad (5.97)$$

$$\lg K'_{\text{PrC}_4} = -133\,176/T + 27,969 \quad (1000-3000 \text{ К})\quad (5.98)$$

Результаты расчета для условий равновесия системы  $\text{PrC}_2$ —C<sub>гр</sub> приведены в табл. 5.17. Для насыщенного пара углерода в табл. 5.17 приведены суммарные давления молекул углерода  $\Sigma p_{\text{C}_x}$ , атомов углерода  $p_{\text{C}}$ , суммарное давление молекул углерода, приведенное к одноатомному газу  $\Sigma p_{\text{C}}$ . Кроме того, в табл. 5.17 приведены соотношения суммарного числа атомов углерода и празеодима без учета  $p_{\text{PrC}_2}$ :  $y = (\Sigma p_{\text{C}} + 4p_{\text{PrC}_4}) / (p_{\text{Pr}} + p_{\text{PrC}_4})$ .

При  $y=2$  и более испарение дикарбида  $\text{PrC}_2$  приобретает конгруэнтный характер. Для рассматриваемой системы получим:

$$\lg y = -18\,895/T + 7,376 \quad (2500-2808 \text{ К}).\quad (5.99)$$

По уравнению (5.99)  $y=2$  при  $T=2670$  К.

Для давления основных компонентов и суммарного давления газовой фазы над системой  $\text{PrC}_2$ —C<sub>гр</sub> получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned}\lg p_{\text{PrC}_2} &= -31\,329/T + 7,072 \quad (298-1408 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{PrC}_2} &= -30\,022/T + 6,145 \quad (1408-2808 \text{ К});\end{aligned}\quad (5.100)$$

$$\begin{aligned}\lg p_{\text{PrC}_2} &= -29\,253/T + 5,871 \quad (2808-3900 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{PrC}_4} &= -40\,205/T + 9,079 \quad (298-1408 \text{ К});\end{aligned}\quad (5.101)$$

ТАБЛИЦА 5.17

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
ПРИ РАВНОВЕСИИ СИСТЕМЫ  $\text{PrC}_2$ —C<sub>гр</sub>

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1408	2000	2500	2808	3000	3900
$-\lg K'_{\text{PrC}_2}$	211,264	52,500	34,080	19,991	13,289	10,348	8,821	3,665
$-\lg K'_{\text{PrC}_4}$	418,705	105,207	66,616	38,619	25,301	19,458	16,423	6,179
$-\lg p_{\text{Pr}}$	74,062	19,023	12,424	7,770	5,556	4,585	4,080	2,377
$-\lg p_{\text{C}}$	117,603	29,293	18,417	10,523	6,789	5,155	4,305	1,459
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_x}$	117,603	29,293	18,242	10,224	6,172	4,356	3,412	0,235
$-\lg \Sigma p_{\text{C}}$	117,603	29,292	18,073	9,933	5,770	3,935	2,982	—0,234
$-\lg p_{\text{PrC}_2}$	98,004	24,109	15,178	8,825	5,844	4,547	3,869	1,630
$-\lg p_{\text{PrC}_4}$	125,769	30,988	19,476	11,243	7,409	5,747	4,877	2,034
$-\lg \Sigma p$	74,062	19,023	12,423	7,732	5,308	3,999	3,208	0,208
Объемный состав, %:								
Pr	100,0	100	99,83	91,58	56,45	25,94	13,44	0,69
$\text{PrC}_2$	—	—	0,17	8,07	29,09	28,31	21,85	3,83
$\text{PrC}_4$	—	—	—	0,03	0,79	1,79	2,14	1,51
$\Sigma \text{C}_x$	—	—	—	0,32	13,67	43,96	62,57	95,13
C	—	—	—	0,16	3,30	6,98	8,01	6,50
$\Sigma \text{C}$	—	—	—	0,63	34,49	115,87	168,41	280,10
y	$10^{-43,541}$	$10^{-10,260}$	$10^{-5,616}$	0,008	0,658	4,437	11,36	130,0
$\lg y$	—43,541	—10,260	—5,616	—2,087	—0,182	0,647	1,055	2,114

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{PrC}_4} &= -38\,771/T + 8,060 \quad (1408-2808 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{PrC}_4} &= -37\,236/T + 7,514 \quad (2808-3900 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p &= -23\,315/T + 3,920 \quad (298-1408 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p &= -23\,790/T + 4,473 \quad (1408-2808 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p &= -38\,018/T + 9,540 \quad (2808-3900 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.102)$$

Из табл. 5.17 следует, что при температурах  $\leq 2000$  К почти единственным компонентом газовой фазы является празеодим с примесью молекул дикарбида. При повышении температуры интенсивно увеличивается паровая фаза углерода и дикарбида празеодима. Последняя имеет максимальное содержание при 2500–2800 К. Температура кипения системы по уравнению (5.102) составляет 3985 К.

Конгруэнтное испарение дикарбида празеодима аналогично предыдущим рассчитываем по уравнениям:

$$3000 \text{ K}; 10^{-12,389} = p_{\text{C}}^2 + 10^{4,563} p_{\text{C}}^4 + 10^{9,869} p_{\text{C}}^5 + 10^{11,819} p_{\text{C}}^6 + 10^{16,952} p_{\text{C}}^7;$$

$$3900 \text{ K}; 10^{-4,994} = p_{\text{C}}^2 + 10^{2,018} p_{\text{C}}^4 + 10^{4,483} p_{\text{C}}^5 + 10^{4,453} p_{\text{C}}^6 + 10^{6,768} p_{\text{C}}^7.$$

Результаты расчетов, а также уравнения для парциальных давлений компонентов газовой фазы и суммарного давления приведены в табл. 5.18. Температура кипения дикарбида празеодима составляет 4492 К. В табл. 5.18 приведены давления компонентов газовой фазы, рассчитанные для температуры кипения. Суммарное давление, рассчитанное для компонентов, незначительно отличается от 1 атм.

ТАБЛИЦА 5.18  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{PrC}_2$

Параметры	$-\lg p_i$		$i, \%$		$-\lg p_i$		$i, \%$		$-\lg p_i$		$i, \%$		$\lg p = A/T + B$	
	$-\lg p_i$		$i, \%$		$-\lg p_i$		$i, \%$		$-\lg p_i$		$i, \%$		$-A$	$B$
Компоненты:	$T=3000 \text{ K}$		$T=3900 \text{ K}$		$T=4492 \text{ K}$									
Pr	3,743	38,86	1,425	39,18	0,406	38,49	30,134	6,302						
$\text{PrC}_2$	3,869	29,08	1,630	24,44	0,647	22,09	29,107	5,833						
$\text{PrC}_4$	5,215	1,31	2,986	1,07	2,007	0,96	28,964	4,441						
C	4,473	7,24	1,935	12,10	0,820	14,84	32,994	6,525						
$\text{C}_2$	4,836	3,14	2,222	6,25	1,074	8,26	33,982	6,491						
$\text{C}_3$	4,028	20,16	1,799	16,56	0,820	14,84	28,977	5,631						
$\text{C}_4$	6,676	0,04	3,889	0,14	2,665	0,22	36,231	5,401						
$\text{C}_5$	6,113	0,17	3,606	0,26	2,504	0,30	32,591	4,751						
$\Sigma$	3,333	100,0	1,018	100,0	-0,008	100,0	30,095	6,699						
$-\lg a_{\text{C}}$	0,168	—	0,476	—	0,612	2,08	-4004	-1,503						

Активность углерода в продуктах диссоциации  $\text{PrC}_2$  выражена уравнением  $\lg a_{\text{C}} = 4004/T - 1,503$ . В результате экстраполяции этого уравнения на  $a_{\text{C}} = 1$  получим температуру начала конгруэнтного испарения карбида 2664 К, что совпадает с вычисленной ранее из равновесных данных в системе  $\text{PrC}_2\text{—C}_{\text{Pr}}$ .

## 6. СИСТЕМА Nd—C

Для давления насыщенного пара неодима по данным о приведенных потенциалах и теплоте сублимации при 298 К [24] получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Nd}}^{\text{с}} &= -17\,013/T + 5,848 \quad (298-1289 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Nd}}^{\text{с}} &= -15\,795/T + 4,904 \quad (1289-2000 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Nd}}^{\text{с}} &= -14\,918/T + 4,465 \quad (2000-3341 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.103)$$

Для энергии Гиббса образования дикарбида неодима из компонентов в стандартных состояниях по данным [24] при  $\Delta H_{\text{f}, 298}^{\circ} = -62,76$  кДж/моль получим:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -49\,150 - 31,507 T \quad (298-1289 \text{ K}); \\ \Delta G^{\circ} &= -49\,263 - 31,40 T \quad (1289-1423 \text{ K}); \\ \Delta G^{\circ} &= -52\,690 - 28,997 T \quad (1423-2500 \text{ K}) \end{aligned} \quad (5.104)$$

или для констант  $K = a_{\text{Nd}} a_{\text{C}}^2$  получим:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Nd}} a_{\text{C}}^2 &= -2567/T - 1,645 \quad (298-1289 \text{ K}); \\ \lg a_{\text{Nd}} a_{\text{C}}^2 &= -2573/T - 1,640 \quad (1289-1423 \text{ K}); \\ \lg a_{\text{Nd}} a_{\text{C}}^2 &= -2752/T - 1,514 \quad (1423-2500 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.105)$$

Из уравнений (5.103) и (5.105) для давления пара неодима получим:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Nd}} &= -18\,547/T + 3,390 \quad (1423-2000 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Nd}} &= -17\,670/T + 2,951 \quad (2000-2500 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.106)$$

По данным [22] для системы  $\text{NdC}_2\text{—C}$  получено:  $\lg p_{\text{Nd}} = -19\,700/T + 3,57$  (1670–2330 К). Это уравнение удовлетворительно согласуется с уравнением (5.106). В работе [50] получено:

$$\lg (p_{\text{NdC}_2}/p_{\text{Nd}}) = -10\,850/T + 3,50 \quad (1670-2330 \text{ K}). \quad (5.107)$$

Из уравнений (5.106) и (5.107) получим:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{NdC}_2}^{\text{с}} &= -29\,397/T + 6,890 \quad (1670-2000 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{NdC}_2}^{\text{с}} &= -28\,520/T + 6,455 \quad (2000-2300 \text{ K}). \end{aligned} \quad (5.108)$$

Константу атомизации газообразного  $\text{NdC}_2$  можно рассчитать по уравнениям:

$$\lg K'_{\text{NdC}_2} = 2 \lg p_{\text{C}}^{\text{с}} + \lg p_{\text{Nd}} - \lg p_{\text{NdC}_2}^{\text{с}};$$

$$\lg K'_{\text{NdC}_2} = 2 p_{\text{C}} - \lg (p_{\text{NdC}_2}/p_{\text{Nd}}).$$

Подставляя  $\lg p_{\text{C}}^{\text{с}}$  по уравнению (5.16) и  $p_{\text{NdC}_2}/p_{\text{Nd}}$  по уравнению (5.107) получим:

$$\lg K'_{\text{NdC}_2} = -63\,804/T + 12,776 \quad (1670-2330 \text{ K}). \quad (5.109)$$

Вместе с тем, учитывая энергию атомизации  $D_{0, \text{NdC}_2} = 1217,5$  кДж/моль, по уравнению (5.3) получим:

$$\lg K'_{\text{NdC}_2} = -64\,747/T + 13,417 \quad (1000-3000 \text{ K}). \quad (5.110)$$

Очевидно вполне удовлетворительная сходимость. Для тетракарбидных молекул неодима энергии атомизации 2498 кДж/моль и для константы атомизации по уравнению (5.4) получим:

$$\lg K'_{\text{NdC}_4} = -131\,600/T + 27,973 \quad (1000-3000 \text{ K}). \quad (5.111)$$

Результаты расчета равновесия системы  $\text{NdC}_2\text{—C}$  приведены в табл. 5.19, в которой, с целью выявления конгруэнтности, приведены также соотноше-



ТАБЛИЦА 5.19

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{NdC}_2\text{—C}_{\text{гр}}$

Параметры	Температура, К							
	298	1289	1423	2000	2500	3000	3400	3900
$-\lg K'_{\text{NdC}_2}$	203,746	36,813	32,083	18,957	12,482	8,165	5,626	3,185
$-\lg K'_{\text{NdC}_4}$	413,416	74,122	64,508	37,827	24,667	15,894	10,733	5,771
$-\lg p_{\text{Nd}}$	61,469	10,986	9,644	5,800	4,089	2,939	2,246	1,580
$-\lg p_{\text{C}}$	117,603	20,878	18,136	10,526	6,789	4,305	2,849	1,459
$-\lg p_{\text{NdC}_2}$	92,929	15,929	13,833	7,895	5,184	3,384	2,318	1,313
$-\lg p_{\text{NdC}_4}$	118,465	20,376	17,680	10,077	6,576	4,265	2,909	1,645
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_x}$	117,603	20,868	18,109	10,224	6,172	3,412	1,790	0,235
$-\lg \Sigma p$	61,469	10,986	9,644	5,796	4,051	2,699	1,554	0,168
$-\lg \Sigma p_{\text{C}}$	117,603	20,849	18,063	9,933	5,770	2,982	1,339	-0,234
Объемный состав, %:								
Nd	100,00	99,999	99,993	99,19	91,59	57,52	20,32	3,87
$\text{NdC}_2$	—	0,001	0,007	0,80	7,36	20,65	17,21	7,16
$\text{NdC}_4$	—	—	—	0,005	0,30	2,91	4,41	3,33
$\Sigma \text{C}_x$	—	—	—	0,004	0,75	18,92	58,06	85,64
C	—	—	—	0,002	0,18	2,47	7,36	5,11
$\Sigma \text{C}$	—	—	—	0,007	1,91	52,11	164,00	252,17
$\lg y^*$	-55,944	-8,753	-7,391	-3,560	-1,470	-0,023	0,866	1,567

\* Без  $\text{NdC}_2$ .

ния суммарных содержаний углерода и неодима в газовой фазе. Для интервала 3000—3400 К для этих соотношений получим:

$$\lg y = -21\,496/T + 7,189. \quad (5.112)$$

Из уравнения (5.112) следует, что при  $y = 2$   $T = 3120$  К. Отсюда следует, что в системе  $\text{NdC}_2\text{—C}$  конгруэнтность дикарида возможна лишь при температурах существенно более высоких, чем для пяти ранее рассмотренных систем лантаноидов с углеродом.

Для основных компонентов и суммарного давления газовой фазы над системой  $\text{NdC}_2\text{—C}$  получим:

$$\lg \Sigma p = \lg p_{\text{Nd}} = -19\,547/T + 4,093 \quad (298\text{—}1423 \text{ К}); \quad (5.113)$$

$$\lg p_{\text{NdC}_2} = -29\,833/T + 7,132 \quad (298\text{—}1423 \text{ К});$$

$$\lg p_{\text{NdC}_2} = -28\,569/T + 6,244 \quad (1423\text{—}2500 \text{ К}); \quad (5.114)$$

$$\lg p_{\text{NdC}_2} = -26\,959/T + 5,599 \quad (2500\text{—}3900 \text{ К});$$

$$\lg p_{\text{NdC}_4} = -38\,014/T + 9,034 \quad (298\text{—}1423 \text{ К});$$

$$\lg p_{\text{NdC}_4} = -36\,678/T + 8,095 \quad (1423\text{—}2500 \text{ К}); \quad (5.115)$$

$$\lg p_{\text{NdC}_4} = -34\,340/T + 7,160 \quad (2500\text{—}3900 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p_{\text{C}_x} = -37\,527/T + 8,263 \quad (298\text{—}1423 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p_{\text{C}_x} = -39\,430/T + 9,600 \quad (1423\text{—}2500 \text{ К}); \quad (5.116)$$

$$\lg \Sigma p_{\text{C}_x} = -41\,347/T + 10,367 \quad (2500\text{—}3900 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p = -18\,475/T + 3,339 \quad (1423\text{—}2500 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p = -27\,042/T + 6,699 \quad (2500\text{—}3400 \text{ К}); \quad (5.117)$$

$$\lg \Sigma p = -36\,757/T + 9,190 \quad (3400\text{—}3900 \text{ К}).$$

Температура кипения системы по уравнению (5.117) составляет 4000 К. Функция суммарного давления газовой фазы как и для других компонентов не является линейной. Об этом свидетельствуют существенные различия зависимости параметров для разных температур. Конгруэнтные испарения неодима рассчитываем по аналогичному для предыдущей системы уравнению для температур 3400 и 3900 К. Расчетные для  $p_{\text{C}}$  уравнения получим:

$$3400 \text{ К}; 10^{-7,644} = p_{\text{C}}^3 + 10^{3,425} p_{\text{C}}^4 + 10^{7,126} p_{\text{C}}^5 + 10^{8,061} p_{\text{C}}^6 + 10^{11,760} p_{\text{C}}^7;$$

$$3900 \text{ К}; 10^{-4,197} = p_{\text{C}}^3 + 10^{2,101} p_{\text{C}}^4 + 10^{4,483} p_{\text{C}}^5 + 10^{4,453} p_{\text{C}}^6 + 10^{6,768} p_{\text{C}}^7.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 5.20. Температура кипения дикарида 4270 К и состав газовой фазы при температуре кипения получены экстраполяцией. Суммарное давление компонентов газовой фазы соответствует 1 атм, но отношение  $\{C/\text{Nd}\}$  несколько меньше 2. Температура при  $a_{\text{C}} = 1$  по расчету в табл. 5.20 равна 3116 К, т. е. совпадает с оценкой по уравнению (5.112).

ТАБЛИЦА 5.20

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{NdC}_2$ 

Параметры	$\lg p_i$		$i, \%$		$\lg p_i$		$i, \%$		$\lg p_i = A/T+B$	
									$-A$	$B$
Компоненты:	$T=3400 \text{ K}$		$T=3900 \text{ K}$		$T=4270 \text{ K}$					
	Nd	1,989	44,64	0,964	44,18	0,360	43,38	27183	6,006	
	NdC <sub>2</sub>	2,318	20,88	1,314	19,73	0,723	18,81	26626	5,513	
	NdC <sub>4</sub>	3,167	2,96	2,261	2,23	1,727	1,86	24027	3,900	
	C	2,978	4,58	1,767	6,95	1,053	8,80	32116	6,468	
	C <sub>2</sub>	3,100	3,46	1,877	5,40	1,157	6,92	32434	6,439	
	C <sub>3</sub>	2,283	22,68	1,296	20,57	0,714	19,20	26175	5,416	
	C <sub>4</sub>	4,450	0,15	3,219	0,24	2,493	0,32	32646	5,152	
	C <sub>5</sub>	3,826	0,65	2,768	0,70	2,145	0,71	28058	4,426	
	$\Sigma$	1,639	100,0	0,609	100,0	-0,0027	100,0	27316	6,395	
	$-\lg a_{\text{C}}$	0,128	—	0,308	—	(0,414)	—	-4774*	-1,532	

\*  $\lg a_{\text{C}} = 4774/T - 1,574$ .7. СИСТЕМА  $\text{Pm—C}$ 

Температура плавления прометия составляет 1204 К и кипения 3785 К [39]. Интерполируя тепловой эффект испарения и сублимации для насыщенного пара прометия получим:

$$\lg p_{\text{Pm}} = -17\,146/T + 5,567 \quad (298\text{—}1204 \text{ К}); \quad (5.118)$$

$$\lg p_{Pm} = -15\,996/T + 4,612 \quad (1204-2000\text{ K}); \quad (5.118)$$

$$\lg p_{Pm} = -14\,358/T + 3,793 \quad (2000-3785\text{ K}).$$

Данные для карбидов прометия отсутствуют. Для дикарбида в конденсированном состоянии по интерполяции энергии Гиббса между неодимом и самарием получим:

$$\Delta G_f^\circ = -70\,400 - 21,63\,T \quad (1204-3785\text{ K});$$

$$\lg a_{Pm} a_C^\circ = -3677/T - 1,130 \quad (1204-3785\text{ K}). \quad (5.119)$$

Энергия атомизации молекул  $PmC_2$  по результатам интерполяции составляет 1160 кДж/моль и по уравнению (5.3) для константы атомизации

$$\lg K'_{PmC_2} = -61\,718/T + 13,280. \quad (5.120)$$

Для отношения  $p_{PmC_2}/p_{Pm}$  по уравнению  $\lg(p_{PmC_2}/p_{Pm}) = 2\lg p_C^\circ - \lg K'_{PmC_2}$  получим:  $\lg(p_{PmC_2}/p_{Pm}) = -12\,936/T + 2,996$ .

Образование тетракарбида в газовой фазе не учитываем, так как в системе  $Sm-C$  он уже не обнаружен. Результаты расчета равновесия системы  $PmC_2-C$  приведены в табл. 5.21.

ТАБЛИЦА 5.21

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $Pm-C$   
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
ПРИ РАВНОВЕСИИ  $PmC_2-C_{gr}$  И ДИССОЦИАЦИИ  $PmC_2$

Параметры	Температура, К						
	1204	2000	2500	3000	3900	3000	3900
<i>Равновесие <math>PmC_2-C_{gr}</math></i>							
$-\lg K'_{PmC_2}$	37,981	17,579	11,407	7,293	2,545	—	—
$-\lg p_{Pm}$	8,674	3,386	1,950	0,993	-0,111	—	—
$-\lg a_{Pm} a_C^\circ$	4,184	2,969	2,601	2,356	2,073	—	—
$-\lg p_{Pm}$	12,858	6,355	4,551	3,349	1,962	3,381	1,194
$-\lg p_C$	22,944	10,526	6,789	4,305	1,459	4,339	1,843
$-\lg p_{C_2}$	25,948	11,623	7,378	4,499	1,261	4,567	2,029
$-\lg p_{C_3}$	24,923	10,573	6,341	3,521	0,371	3,623	1,523
$-\lg p_{C_4}$	32,766	14,867	9,475	5,974	1,987	6,110	3,523
$-\lg p_{C_5}$	32,528	14,288	8,804	5,261	1,228	5,431	3,148
$-\lg p_{PmC_2}$	20,765	9,828	6,721	4,766	2,335	4,766	2,335
$-\lg \Sigma p$	12,858	6,355	4,538	3,069	0,222	3,126	0,909
Объемный состав, %:							
$Pm$	100,00	99,96	97,06	52,43	1,82	55,55	51,90
$PmC_2$	—	0,03	0,66	2,00	0,77	2,29	3,75
$C$	—	0,007	0,56	5,80	5,79	6,12	11,64
$C_2$	—	—	0,14	3,71	9,14	3,62	7,59
$C_3$	—	0,006	1,57	35,29	70,91	31,82	24,30
$C_4$	—	—	—	0,13	1,72	0,10	0,24
$C_5$	—	—	0,01	0,64	9,86	0,50	0,58
$\lg y^*$	-10,062	-3,585	-1,233	0,370	2,207	0,303	0,300

\* Без  $PmC_2$

Для основных компонентов и суммарного давления газовой фазы над системой  $PmC_2-C$  получим:

$$\lg p_{Pm} = -19\,263/T + 3,154 \quad (1204-2500\text{ K});$$

$$\lg p_{Pm} = -18\,031/T + 2,661 \quad (2500-3900\text{ K}); \quad (5.121)$$

$$\lg p_{PmC_2} = -32\,618/T + 6,326 \quad (1204-2500\text{ K});$$

$$\lg p_{PmC_2} = -30\,545/T + 5,497 \quad (2500-3900\text{ K}); \quad (5.122)$$

$$\lg \Sigma p = -19\,323/T + 3,191 \quad (1204-2500\text{ K});$$

$$\lg \Sigma p = -30\,058/T + 7,485 \quad (2500-3900\text{ K}). \quad (5.123)$$

Температура кипения системы по уравнению (5.123) составляет 4015 К. Однако, если экстраполировать по интервалу 3000—3900 К, то температура кипения составит 3993 К. Для отношения  $\{C/Pm\} = y$  получим:

$$\lg y = -23\,895/T + 8,335 \quad (2500-3000\text{ K}). \quad (5.124)$$

При  $y = 2$   $T = 2974$  К, следовательно при температурах  $>2974$  К испарение дикарбида прометия должно быть конгруэнтным. Балансовые уравнения для 3000 и 3900 К имеют вид:

$$10^{-11,758} = p_C^3 + 10^{4,412} p_C^4 + 10^{11,819} p_C^5 + 10^{16,952} p_C^6;$$

$$10^{-4,579} = p_C^3 + 10^{1,949} p_C^4 + 10^{4,483} p_C^5 + 10^{4,483} p_C^6 + 10^{6,768} p_C^7.$$

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарбида прометия приведены в табл. 5.21. Для активности углерода в продуктах диссоциации дикарбида прометия получим:

$$\lg a_C = 4550/T - 1,550. \quad (5.125)$$

Из уравнения (5.125) следует, что  $a_C = 1$  при  $T = 2934$  К. Для основных компонентов и суммарного давления газовой фазы при диссоциации дикарбида в интервале 3000—3900 К получим:

$$\lg p_{Pm} = -28\,431/T + 6,096; \lg p_{PmC_2} = -31\,603/T + 5,768;$$

$$\lg p_C = -32\,448/T + 6,477; \lg p_{C_2} = -32\,994/T + 6,431;$$

$$\lg p_{C_3} = -27\,300/T + 5,477; \lg p_{C_4} = -33\,631/T + 5,100; \quad (5.126)$$

$$\lg p_{C_5} = -29\,679/T + 4,462; \lg \Sigma p = -28\,821/T + 6,481.$$

Согласно уравнениям (5.126) температура кипения дикарбида прометия составляет 4446 К. Приведенные расчеты для системы  $Pm-C$  основаны на интерполированных данных, поэтому дают лишь приближенную оценку. Не исключено, что в данной системе образуется тетракарбид прометия, учет которого несколько изменит состав газовой фазы и температуру кипения в сторону понижения.

## 8. СИСТЕМА $Sm-C$

Температура плавления самария составляет 1345 К, температура кипения по данным [39] 2064 К. Тепловой эффект сублимации самария  $\Delta H_{s, 298}^\circ = 206,69$  кДж/моль. Используя таблицы справочника [24] для приведенных потенциалов для насыщенного пара самария получим уравнения:

$$\lg p_{Sm}^\circ = -10\,712/T + 5,646 \quad (298-1190\text{ K});$$

$$\lg p_{Sm}^\circ = -10\,078/T + 5,113 \quad (1190-1345\text{ K}); \quad (5.127)$$

$$\lg p_{Sm}^\circ = -9169/T + 4,442 \quad (1345-2064\text{ K}).$$

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{SmC}_2\text{—C}$ 

Параметры	Температура, К					$\lg p_i = A/T + B$	
	1500	2000	2500	3000	3500	—A	B
$-\lg p_{\text{Sm}}$	5,477	3,193	1,823	0,909	0,257	13703	3,658
$-\lg p_{\text{SmC}_2}$	9,699	5,637	3,200	1,575	0,414	24373	6,550
$-\lg p_{\text{C}}$	16,772	10,523	6,789	4,305	2,539	37362	8,136
$-\lg \Sigma p_{\text{C}}$	16,725	10,224	6,172	3,412	1,444	40113	10,017
$-\lg \Sigma p$	5,477	3,191	1,805	0,823	0,011	14348	4,089
$-\lg \Sigma p_{\text{C}}$	16,647	9,933	5,770	2,982	0,988	41105	10,726
$\lg y$	—11,170	—6,740	—3,947	—2,073	—0,731	27402	7,098
Объемный состав, %:							
Sm	100,0	99,64	95,97	82,04	56,77	—	—
$\text{SmC}_2$	0,006	0,36	4,03	17,70	39,54	—	—
$\Sigma \text{C}_x$	—	—	0,004	0,26	3,69	—	—

Для теплового эффекта образования дикарида самария данные существенно различаются [24]: от  $-63,6$  до  $-97,9$  кДж/моль. В расчетах принят  $\Delta H_{298}^\circ = -93$  кДж/моль. Используя таблицы для приведенных потенциалов [24], для константы  $K = a_{\text{Sm}} a_{\text{C}}$  можно получить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Sm}} a_{\text{C}} &= -4546/T - 0,891 \quad (298-1190 \text{ К}); \\ \lg a_{\text{Sm}} a_{\text{C}} &= -5552/T - 0,046 \quad (1190-1345 \text{ К}); \\ \lg a_{\text{Sm}} a_{\text{C}} &= -4725/T - 0,660 \quad (1345-1443 \text{ К}); \\ \lg a_{\text{Sm}} a_{\text{C}} &= -4602/T - 0,746 \quad (1443-2064 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.128)$$

Для равновесия  $\text{SmC}_2\text{—C}$  из уравнений (5.127) и (5.128) получим:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Sm}} &= -15\,285/T + 4,755 \quad (298-1190 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Sm}} &= -15\,630/T + 5,067 \quad (1190-1345 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Sm}} &= -14\,120/T + 3,949 \quad (1345-1443 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Sm}} &= -13\,702/T + 3,658 \quad (1443-2064 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.129)$$

По экспериментальным данным [51]

$$\lg p_{\text{Sm}} = -13\,869/T + 3,752 \quad (1330-2050 \text{ К}). \quad (5.130)$$

Тепловой эффект образования дикарида самария откорректирован для согласования с уравнением (5.130). Энергия атомизации молекул  $\text{SmC}_2$  равна  $1202,9 \pm 60$  кДж/моль. Для константы атомизации по уравнению (5.3) получим:

$$\lg K'_{\text{SmC}_2} = -63\,980/T + 13,382. \quad (5.131)$$

Для давления насыщенного пара молекул  $\text{SmC}_2$  по уравнению

$$\lg p_{\text{SmC}_2} = \lg p_{\text{Sm}} + 2\lg p_{\text{C}} - \lg K'_{\text{SmC}_2}$$

получим:

$$\lg p_{\text{SmC}_2} = -24\,374/T + 6,550. \quad (5.132)$$

В табл. 5.22 приведены составы газовой фазы над системой  $\text{SmC}_2\text{—C}$ . Уравнения для парциальных давлений самария, дикарида самария, суммарного давления углеродных частиц  $\Sigma p_{\text{C}}$  и общего давления приведены в табл. 5.22. Температура кипения системы составляет 3508 К, температура, при которой отношение  $[\text{C}/\text{Sm}] = 2$ , равна 4031 К. Следовательно, в данной системе при давлении 1 атм конгруэнтное испарение  $\text{SmC}_2$  не имеет места. Однако, как следует из табл. 5.22, при 2000 К концентрация молекул  $\text{SmC}_2$  в газовой фазе составляет 0,36%, что близко к результатам исследования [52], в котором при 2000 К с точностью  $\pm 0,03\%$  молекул карбидов самария не обнаружено.

## 9. СИСТЕМА $\text{Eu—C}$

Тепловой эффект сублимации европия составляет 175,31 кДж/моль. Учитывая приведенные потенциалы [24] для давления насыщенного пара европия получим:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Eu}} &= -9049/T + 5,275 \quad (298-1090 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Eu}} &= -7900/T + 4,225 \quad (1090-1900 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.133)$$

Тепловой эффект образования конденсированного дикарида европия

$\Delta H_{f,298}^\circ = -66,95 \pm 6,3$  кДж/моль,  $\Delta G_{f,298}^\circ = -73220$ . Учитывая данные для приведенных потенциалов [24] для константы  $K = a_{\text{Eu}} a_{\text{C}}$  получим:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Eu}} a_{\text{C}} &= -3605/T - 0,739 \quad (298-1090 \text{ К}); \\ \lg a_{\text{Eu}} a_{\text{C}} &= -3700/T - 0,651 \quad (1090-1900 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.134)$$

Энергия атомизации газообразного  $\text{EuC}_2$  равна 1133,86 кДж/моль. По уравнению (5.3) для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{\text{EuC}_2} = -60\,376/T + 13,220 \quad (1000-3000 \text{ К}). \quad (5.135)$$

Кроме того, используя таблицы приведенных потенциалов и указанный тепловой эффект атомизации вычисляем энергию Гиббса и константу атомизации в интервала 1800—2400 К:

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= 1\,151\,940 - 251,00 T; \\ \lg K'_{\text{EuC}_2} &= -60\,166/T + 13,110. \end{aligned} \quad (5.136)$$

Давление насыщенного пара  $\text{EuC}_2$  можно рассчитать по уравнению

$$\lg p_{\text{EuC}_2} = 2\lg p_{\text{C}} + \lg p_{\text{Eu}} - \lg K'_{\text{EuC}_2}.$$

Учитывая уравнения (5.16) и (5.134) — (5.136) получим:

$$\lg p_{\text{EuC}_2} = -25\,878/T + 6,630. \quad (5.137)$$

По экспериментальным масс-спектрометрическим данным [53] для соотношения ионных токов  $I_{\text{EuC}_2}/I_{\text{Eu}}$  получено:

$$\lg (I_{\text{EuC}_2}/I_{\text{Eu}}) = -(14\,560 \pm 260)/T + (3,38 \pm 0,13). \quad (5.138)$$

Из уравнений (5.133, 5.134 и 5.137) получим:

$$\lg (p_{\text{EuC}_2}/p_{\text{Eu}}) = -14\,278/T + 3,056. \quad (5.139)$$

Совпадение уравнений (5.135), (5.136) и (5.139) вполне удовлетворительно. Если принять для расчетов уравнения (5.133—134 и 5.136), тогда для  $p_{\text{EuC}_2}$  получим:

$$\lg p_{\text{EuC}_2} = -26\,088/T + 6,74. \quad (5.140)$$

Результаты расчета равновесия  $\text{EuC}_2\text{—C}$  приведены в табл. 5.23.

Как следует из табл. 5.23 температура кипения системы  $\text{EuC}_2\text{—C}$  по уравнению оценивается равной 3233 К. Однако в газовую фазу переходят лишь европийсодержащие компоненты. Конгруэнтного перехода в данной системе не намечается.

ТАБЛИЦА 5.23  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{EuC}_2\text{—C}$

Параметры	Температура, К					$\lg p = A/T + B$	
	1000	1500	2000	2500	3000	—A	B
$-\lg p_{\text{Eu}}$	8,118	4,159	2,226	1,066	0,293	11738	3,620
$-\lg p_{\text{EuC}_2}$	19,348	10,652	6,304	3,695	1,956	26088	6,74
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_x}$	29,293	16,580	10,224	6,172	3,412	38822	9,529
$-\lg \Sigma p$	8,118	4,159	2,226	1,065	0,283	11753	3,635
Объемный состав, %:							
Eu	100,0	100,0	100,0	99,77	97,80	—	—
$\text{EuC}_2$	—	—	$8 \cdot 10^{-3}$	0,23	2,13	—	—
$\Sigma \text{C}_x$	—	—	—	—	0,07	—	—

## 10. СИСТЕМА $\text{Gd—C}$

Температура кипения гадолиния составляет 3529 К.  $\Delta H_{\text{f},298}^\circ = 397,5$  кДж/моль, а  $\Delta G_{\text{f},298}^\circ = 359\,824$  Дж/моль. Используя данные о приведенных потенциалах [24] для насыщенного пара гадолиния получим:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Gd}}^\circ &= -20\,705/T + 6,408 \quad (298\text{—}1533 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Gd}} &= -21\,774/T + 7,106 \quad (1533\text{—}1585 \text{ К}); \\ \lg p_{\text{Gd}} &= -19\,012/T + 5,372 \quad (1585\text{—}3539 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.141)$$

Для системы  $\text{GdC}_2\text{—C}$  экспериментально получено [54]:

$$\lg (p_{\text{GdC}_2}/p_{\text{Gd}}) = -8245/T + 1,951 \quad (2000\text{—}2430 \text{ К}). \quad (5.142)$$

Отсюда можно рассчитать константу атомизации дикарбида гадолиния

$$\lg K'_{\text{GdC}_2} = 2\lg p_{\text{C}}^\circ - \lg (p_{\text{GdC}_2}/p_{\text{Gd}}).$$

Учитывая, что  $\lg p_{\text{C}}^\circ = -37\,374/T + 8,161$  (2000—2500 К) получим:

$$\lg K'_{\text{GdC}_2} = -66\,503/T + 14,371. \quad (5.143)$$

Кроме того, экспериментально определено [54]:

$$\lg p_{\text{Gd}} = -(21\,818 \pm 570)/T + (4,702 \pm 0,275)(2173\text{—}2636 \text{ К}). \quad (5.144)$$

Из уравнений (5.142) и (5.144) для насыщенного пара дикарбида гадолиния получим:

$$\lg p_{\text{GdC}_2}^\circ = -30\,063/T + 6,653. \quad (5.145)$$

Из уравнений (5.141) и (5.144) для константы  $K = p_{\text{Gd}} a_{\text{C}}^2$  получим:

$$\lg a_{\text{Gd}} a_{\text{C}}^2 = -2806/T - 0,670 \quad (1585\text{—}2500 \text{ К}); \quad (5.146)$$

$$\Delta G_{\text{T}}^\circ = -53\,723 - 12,837 \quad (1585\text{—}2500 \text{ К}). \quad (5.147)$$

Уравнение (5.147) существенно отличается от уравнений, которые можно получить по тепловым эффектам образования дикарбида гадолиния из компонентов в стандартных состояниях  $\Delta H_{\text{f},298}^\circ = -101,25$  и  $125,52$  кДж/моль и таблицам приведенных потенциалов. Для температур 1585—2500 К получим:

$$\Delta G_{\text{T}}^\circ = -79\,073 - 24,267 \quad (1585\text{—}2500 \text{ К}); \quad (5.148)$$

$$\Delta G_{\text{T}}^\circ = -103\,350 - 24,267 \quad (1585\text{—}2500 \text{ К}); \quad (5.149)$$

$$\lg a_{\text{Gd}} a_{\text{C}}^2 = -4130/T - 1,267 \quad (1585\text{—}2500 \text{ К}); \quad (5.150)$$

$$\lg a_{\text{Gd}} a_{\text{C}}^2 = -5398/T - 1,267 \quad (1585\text{—}2500 \text{ К}). \quad (5.151)$$

Рассмотрим два варианта: первый с учетом уравнения (5.146) и второй — с учетом уравнения (5.151) и константы атомизации независимо рассчитанной по энергии атомизации. Результаты расчета первого варианта приведены в табл. 5.24.

Для суммарного давления газовой фазы над системой получим:

$$\begin{aligned} \lg \Sigma p &= -22\,206/T + 4,967 \quad (1585\text{—}3000 \text{ К}); \\ \lg \Sigma p &= -30\,654/T + 7,763 \quad (3000\text{—}3900 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.152)$$

Температура кипения системы  $\text{GdC}_2\text{—C}$  составляет 3948 К. Отношение  $(\text{C}/\text{Gd}) = y$  в продуктах диссоциации составляет

$$\lg y = -19\,994/T + 6,253 \quad (3000\text{—}3900 \text{ К}), \quad (5.153)$$

$y = 2$  при  $T = 3360$  К. Температура кипения дикарбида гадолиния при конгруэнтном испарении в данном варианте оценивается равной 4100 К. По-видимому эти данные занижены в связи с занижением энергии Гиббса образования  $\text{GdC}_2$  из компонентов.

Рассмотрим второй вариант, принимая, что энергия Гиббса при образовании дикарбида гадолиния определяется уравнением (5.151). Для парциального давления гадолиния над системой  $\text{GdC}_2\text{—C}$  получим:

$$\lg p_{\text{Gd}} = -24\,410/T + 4,105 \quad (1585\text{—}2500 \text{ К}). \quad (5.154)$$

ТАБЛИЦА 5.24  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{GdC}_2\text{—C}$

Параметры	Температура, К				
	1585	2000	2500	3000	3900
$-\lg p_{\text{Gd}}^\circ$	6,623	4,134	2,233	0,965	—0,497
$-\lg a_{\text{Gd}}$	2,440	2,073	1,792	1,605	1,382
$-\lg p_{\text{Gd}}$	9,063	6,207	4,025	2,570	0,892
$-\lg p_{\text{GdC}_2}^\circ$	12,314	8,379	5,372	3,368	1,055
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_x}$	15,217	19,224	6,172	3,412	0,235
$-\lg \Sigma p$	9,063	6,204	4,003	2,455	0,097
Объемный состав, %:					
Gd	99,94	99,32	95,05	76,74	16,02
$\text{GdC}_2$	0,06	0,67	4,27	12,22	11,26
$\Sigma \text{C}_x$	—	0,01	0,68	11,04	72,72
$\lg y$		—3,726	—1,745	—0,412	1,126

ТАБЛИЦА 5.25

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $GdC_2-C_{гp}$ 

Параметры	Температура, К			
	2000	2500	3000	3900
$-lg p_{Gd}$	8,100	5,659	4,032	2,154
$-lg K_{GdC_2}$	20,050	13,335	8,858	3,693
$-lg p_{\Sigma}$	10,523	6,789	4,305	1,459
$-lg p_{GdC_2}$	9,096	5,901	3,784	1,379
$-lg \Sigma p_{C_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235
$-lg \Sigma p$	8,055	5,385	3,191	0,200
Объемный состав, %:				
Gd	90,22	53,20	14,41	1,11
$GdC_2$	9,10	30,47	25,51	6,62
$\Sigma C_x$	0,68	16,33	60,08	92,27
$lg y$	-1,833	-0,111	1,050	2,388

Энергия атомизации дикарбида равна 1263,57 кДж/моль и для константы атомизации получим:

$$lg K'_{GdC_2} = -67 150/T + 13,525 \quad (1000-3000 \text{ К}). \quad (5.155)$$

Результаты расчетов равновесия системы  $GdC_2-C$  с учетом уравнений (5.154) и (5.155) приведены в табл. 5.25.

Для суммарного давления газовой фазы получим:

$$lg \Sigma p = -29 184/T + 6,537 \quad (2000-3000 \text{ К}); \quad (5.156)$$

$$lg \Sigma p = -38 883/T + 9,770 \quad (3000-3900 \text{ К}).$$

Температура кипения системы составляет 3980 К. Для отношения  $\{C/Gd\} = y$  получим:

$$lg y = -17 415/T + 6,855 \quad (2500-3000 \text{ К}). \quad (5.157)$$

По уравнению (5.157) температура при  $y=2$  равна 2657 К, т. е. на 700 К ниже, чем для первого варианта.

Конгруэнтное испарение рассчитываем для 3000 и 3900 К по уравнениям второго варианта:

$$10^{-12,341} = p_{\Sigma}^2 + 10^{4,411} p_{\Sigma}^4 + 10^{9,869} p_{\Sigma}^5 + 10^{11,819} p_{\Sigma}^6 + 10^{16,952} p_{\Sigma}^7;$$

$$10^{-4,771} = p_{\Sigma}^2 + 10^{1,949} p_{\Sigma}^4 + 10^{4,483} p_{\Sigma}^5 + 10^{4,453} p_{\Sigma}^6 + 10^{6,768} p_{\Sigma}^7.$$

Уравнения для расчета давлений компонентов газовой фазы над дикаридом  $GdC_2$ , давления и состав газовой фазы при температуре кипения 4356 К приведены в табл. 5.26. Активность углерода  $a_C = 1$  при 2650 К.

## 11. СИСТЕМА Tb-C

Для насыщенного пара тербия получены следующие зависимости:

$$lg p_{Tb}^* = -20 201/T + 6,444 \quad (298-1560 \text{ К});$$

$$lg p_{Tb}^* = -19 434/T + 5,953 \quad (1560-1630 \text{ К}); \quad (5.158)$$

$$lg p_{Tb}^* = -18 231/T + 5,215 \quad (1630-3500 \text{ К}).$$

ТАБЛИЦА 5.26

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ДИКАРБИДА  $GdC_2$ 

Параметры	$-lg p_i$	$i, \%$	$-lg p_i$	$i, \%$	$-lg p_i$	$i, \%$	$lg p_i = A/T + B$	
	$T=3000 \text{ К}$		$T=3900 \text{ К}$		$T=4356 \text{ К}$		-A	B
$-lg p_{Gd}$	3,722	37,27	1,305	35,24	0,461	34,27	31421	6,752
$-lg p_{GdC_2}$	3,784	32,45	1,327	33,49	0,470	33,56	31941	6,863
$-lg p_C$	4,460	6,82	1,884	9,29	0,985	10,25	33488	6,703
$-lg p_{C_2}$	4,809	3,05	2,119	5,40	1,180	6,55	34970	6,848
$-lg p_{C_3}$	3,988	20,20	1,645	16,11	0,827	14,76	30459	6,165
$-lg p_{C_4}$	6,623	0,04	3,684	0,15	2,658	0,22	38207	6,113
$-lg p_{C_5}$	6,047	0,18	3,349	0,32	2,408	0,39	35074	5,644
$-lg \Sigma p$	3,293	100,0	0,852	100,0	-0,004	100,0	31733	7,285
$-lg a_C$	0,155	—	0,425	—	(0,519)	—	-3510	-1,325

Энергия атомизации молекул  $TbC_2$  по данным [8] равна 1224,09 кДж/моль. По уравнению (5.3) получим:

$$lg K'_{TbC_2} = -65 088/T + 13,432 \quad (1000-3000 \text{ К}). \quad (5.159)$$

Для энергии Гиббса образования дикарбида тербия в конденсированном состоянии

$$\Delta G_f^\circ = -54 392 - 24,27T;$$

$$lg a_{Tb} a_C^2 = -2841/T - 1,267. \quad (5.160)$$

Для равновесного давления тербия над системой  $TbC_2-C_{гp}$  получим

$$lg p_{Tb}^* = -21 072/T + 3,948 \quad (\geq 1630 \text{ К}). \quad (5.161)$$

Результаты расчета равновесия газовой фазы над системой  $TbC_2-C$  приведены в табл. 5.27.

ТАБЛИЦА 5.27

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $TbC_2-C_{гp}$ 

Параметры	Температура, К				$lg p_i = A/T + B$	
	2000	2500	3000	3900	-A	B
$-lg p_{Tb}$	6,588	4,481	3,076	1,455	21072	3,948
$-lg K_{TbC_2}$	19,112	12,603	8,264	3,327	65088	13,432
$-lg p_C$	10,523	6,789	4,305	1,459	37210	8,082
$-lg p_{TbC_2}$	8,522	5,455	3,422	1,046	30691	6,823
$-lg \Sigma p_{C_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235	41007	10,280
$-lg \Sigma p$	6,583	4,429	2,795	0,151	26405	6,620
Объемный состав, %:						
Tb	98,83	88,77	52,30	4,96	—	—
$TbC_2$	1,15	9,43	23,58	12,72	—	—
$\Sigma C_x$	0,02	1,80	24,12	82,32	—	—
$lg y$	-3,345	-1,289	0,094	1,689	20735	7,006

Температура, при которой отношение  $\{C/Tb\} = y = 2$ , по данным табл. 5.27 равна 3093 К, а температура кипения 3968 К. Конгруэнтное испарение дикарбида тербия рассчитываем для 3200 и 3900 К. Уравнения для расчетов имеют вид:

$$\begin{aligned} 3200 \text{ К}; 10^{-9,404} &= p_C^3 + 10^{3,745} p_C^4 + 10^{8,413} p_C^5 + 10^{9,822} p_C^6 + 10^{14,194} p_C^7; \\ 3900 \text{ К}; 10^{-4,072} &= p_C^3 + 10^{1,949} p_C^4 + 10^{4,483} p_C^5 + 10^{4,453} p_C^6 + \\ &+ 10^{6,768} p_C^7. \end{aligned}$$

Результаты расчета диссоциации  $TbC_2$  приведены в табл. 5.28. Температура кипения  $TbC_2$  составляет 4172 К, а минимальная температура конгруэнтного испарения 3087 К совпадает с расчетом равновесия  $TbC_2-C_{гр}$ .

ТАБЛИЦА 5.28  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $TbC_2$

Параметры	$-lg p_i$		$i, \%$		$-lg p_i$		$i, \%$		$-lg p_i$		$i, \%$		$lg p_i = A/T + B$	
	$-A$		$B$		$-A$		$B$		$-A$		$B$		$-A$	
	$T=3200 \text{ К}$		$T=3900 \text{ К}$		$T=4172 \text{ К}$									
$Tb$	2,549	43,33	0,901	39,88	0,410	38,61	29382	6,633						
$TbC_2$	2,797	24,48	1,046	28,56	0,524	29,70	31218	6,959						
$C$	3,578	4,05	1,736	5,83	1,187	6,45	32840	6,685						
$C_2$	3,712	2,98	1,824	4,76	1,261	5,44	33660	6,807						
$C_3$	2,798	24,42	1,202	19,93	0,726	18,65	28454	6,094						
$C_4$	5,092	0,12	3,093	0,26	2,497	0,32	35639	6,045						
$C_5$	4,395	0,62	2,611	0,78	2,080	0,83	31806	5,544						
$\Sigma$	2,186	100,0	0,502	100,0	-0,003	100,0	30023	7,196						
$-lg a_C$	0,047	—	0,277	—	(0,345)	—	-4100	-1,328						

## 12. СИСТЕМА $Dy-C$

В системе, кроме газообразного дикарбида с  $D_0 = 1138,88$  кДж/моль, образуется и газообразный тетракарбид с  $D_0 = 2409 \pm 21,8$  кДж/моль.

Для насыщенного пара диспрозия получены уравнения

$$\begin{aligned} lg p_{Dy} &= -15 822/T + 6,047 \quad (298-1657 \text{ К}); \\ lg p_{Dy} &= -15 496/T + 5,851 \quad (1657-1682 \text{ К}); \\ lg p_{Dy} &= -13 231/T + 4,667 \quad (1682-2835 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.162)$$

Для констант атомизации  $DyC_2$  и  $DyC_4$  по уравнениям (5.3) и (5.4) получим:

$$\begin{aligned} lg K'_{DyC_2} &= -60 638/T + 13,232; \\ lg K'_{DyC_4} &= -127 983/T + 27,735. \end{aligned} \quad (5.163) \quad (5.164)$$

Константы атомизации можно рассчитать и по приведенным потенциалам [24] для интервала (2000—3000 К):

$$\begin{aligned} lg K'_{DyC_2} &= -60 573/T + 13,221; \\ lg K'_{DyC_4} &= -127 031/T + 27,821. \end{aligned} \quad (5.165) \quad (5.166)$$

Кроме того, константы атомизации  $DyC_2$  и  $DyC_4$  можно рассчитать, используя экспериментальные данные [55]:

$$\begin{aligned} lg(I_{DyC_2}/I_{Dy}) &= -13 330/T + 3,27 \quad (2170-2590 \text{ К}); \\ lg(I_{DyC_4}/I_{DyC_2}) &= -9430/T + 2,06 \quad (2320-2590 \text{ К}). \end{aligned}$$

По уравнениям:

$$\begin{aligned} lg K'_{DyC_2} &= 2lg p_C - lg(I_{DyC_2}/I_{Dy}); \\ lg K'_{DyC_4} &= 2lg p_C + lg K'_{DyC_2} - lg(I_{DyC_4}/I_{DyC_2}). \end{aligned}$$

Учитывая, что  $lg p_C = -37 340/T + 8,147$  (2200—2600 К) [28], получим:

$$lg K'_{DyC_2} = -61 350/T + 13,024; \quad (5.167)$$

$$lg K'_{DyC_4} = -126 600/T + 27,258. \quad (5.168)$$

Тепловой эффект образования дикарбида диспрозия из компонентов  $\Delta H_{f,298}^\circ = -94,14$  кДж/моль. Принимая изменение приведенного термодинамического потенциала при образовании дикарбида диспрозия таким же как для дикарбида гадолиния для константы  $K = a_{Dy} a_C^2$  получим:

$$\begin{aligned} Lga_{Dy} a_C^2 &= -4541/T - 0,831 \quad (298-1682 \text{ К}); \\ Lga_{Dy} a_C^2 &= -3672/T - 1,348 \quad (1682-3000 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.169)$$

Для давления пара диспрозия в условиях равновесия  $DyC_2-C$  получим:

$$\begin{aligned} lg p_{Dy} &= -20 363/T + 5,216 \quad (298-1682 \text{ К}); \\ lg p_{Dy} &= -16 903/T + 3,319 \quad (1682-3000 \text{ К}). \end{aligned} \quad (5.170)$$

Результаты расчета равновесия системы  $DyC_2-C$  приведены в табл. 5.29.

Температура начала конгруэнтного испарения 3403 К.

Температура кипения системы  $DyC_2-C$  3966 К. Конгруэнтное испарение дикарбида диспрозия при 3500 и 3900 К рассчитываем по уравнениям:

$$\begin{aligned} 10^{-6,309} &= p_C^3 + 10^{3,069} p_C^4 + 10^{6,537} p_C^5 + 10^{7,256} p_C^6 + 10^{10,647} p_C^7; \\ 10^{-3,632} &= p_C^3 + 10^{2,101} p_C^4 + 10^{4,483} p_C^5 + 10^{4,453} p_C^6 + 10^{6,768} p_C^7. \end{aligned}$$

ТАБЛИЦА 5.29  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $DyC_2-C_{гр}$

Параметры	Температура, К				$lg p_i = A/T + B$	
	2000	2500	3000	3900	-A	B
$-lg p_{Dy}$	5,133	3,442	2,315	1,015	16903	3,319
$-lg K'_{DyC_4}$	36,062	23,382	14,942	5,204	126600	27,258
$-lg K'_{DyC_2}$	17,651	11,516	7,426	2,707	61350	13,024
$-lg p_C$	10,523	6,789	4,305	1,459	37210	8,082
$-lg p'_{DyC_2}$	8,528	5,503	3,499	1,226	29977	6,460
$-lg p'_{DyC_4}$	11,163	7,214	4,593	1,647	39066	8,370
$-lg \Sigma p_{C_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235	41007	10,280
$-lg \Sigma p$	5,133	3,437	2,254	0,119	20584	5,043
Объемный состав, %:						
$Dy$	99,96	98,94	86,90	12,70	—	—
$DyC_2$	0,04	0,86	5,69	7,81	—	—
$DyC_4$	—	0,02	0,46	2,96	—	—
$\Sigma C_x$	—	0,18	6,95	76,53	—	—
$lg y$	-4,752	-2,281	-0,626	1,180	23478	7,200

ТАБЛИЦА 5.30

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{DyC}_2$ 

Параметры	$-\lg p_i$		$i, \%$		$-\lg p_i$		$i, \%$		$\lg p_i = A/T + B$	
	$-\lg p_i$		$i, \%$		$-\lg p_i$		$i, \%$		$-A$	$B$
Компоненты:	$T=3500 \text{ K}$		$T=3900 \text{ K}$		$T=4089 \text{ K}$					
Dy	1,429	51,59	0,632	49,80	0,310	48,86	27198	6,342		
$\text{DyC}_2$	2,105	10,88	1,226	12,68	0,871	13,43	29996	6,465		
$\text{DyC}_4$	2,877	1,84	2,029	2,00	1,686	2,06	28938	5,391		
C	2,590	3,56	1,650	4,77	1,270	5,36	32078	6,575		
$\text{C}_2$	2,594	3,53	1,653	4,74	1,272	5,33	32112	6,581		
$\text{C}_3$	1,711	26,95	0,945	24,22	0,635	23,12	26140	5,758		
$\text{C}_4$	3,707	0,27	2,751	0,38	2,364	0,43	32624	5,614		
$\text{C}_5$	3,003	1,38	2,182	1,40	1,850	1,41	28017	5,002		
$\Sigma$	1,142	100,0	0,329	100,0	—0,001	100,0	27744	6,785		
$-\lg ac$	0,052	—	0,191	—	(0,247)	—	—4743	—1,407		

Результаты расчета конгруэнтного испарения  $\text{DyC}_2$  приведены в табл. 5.30.

Температура кипения  $\text{DyC}_2$  составляет 4089 К. Температура начала конгруэнтного испарения 3370 К получена с небольшим отклонением от расчетных по равновесию  $\text{DyC}_2-\text{C}_{\text{гр}}$ .

### 13. СИСТЕМА $\text{Ho}-\text{C}$

Для насыщенного пара гольмия  $\Delta H_{\text{ф},298}^\circ = 300,83 \text{ кДж/моль}$ . По таблицам приведенных потенциалов [24] получим:

$$\lg p_{\text{Ho}} = -16 149/T + 6,140 \quad (298-1701 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Ho}} = -14 471/T + 5,154 \quad (1701-1743 \text{ K}); \quad (5.171)$$

$$\lg p_{\text{Ho}} = -13 298/T + 4,481 \quad (1743-3000 \text{ K}).$$

Тепловой эффект образования дикарбида гольмия по данным разных авторов несколько различается ( $-82,8$ ;  $-87$ ,  $\pm 4,2 \text{ кДж/моль}$ ). По экспериментальным данным [55] для интервала температур 2070—2450 К получено:

$$\lg p_{\text{Ho}} = -(18 470 \pm 100)/T + (3,43 \pm 0,05); \quad (5.172)$$

$$\lg p_{\text{Ho}} = -(32 120 \pm 360)/T + (6,63 \pm 0,16). \quad (5.173)$$

Энергия атомизации молекул  $\text{HoC}_2$  и  $\text{HoC}_4$  1149,34 и 2412,91 кДж/моль, соответственно. По уравнениям (5.3) и (5.4) получим:

$$\lg K'_{\text{HoC}_2} = -61 184/T + 13,256; \quad (5.174)$$

$$\lg K'_{\text{HoC}_4} = -127 163/T + 27,743. \quad (5.175)$$

Константу атомизации дикарбида гольмия можно вычислить и по уравнению с учетом экспериментальных данных [55]:

$$\lg K'_{\text{HoC}_2} = 2 \lg p_{\text{C}}^\circ - \lg (p_{\text{HoC}_2}/p_{\text{Ho}}) = -61 004/T + 13,076, \quad (5.176)$$

а константу атомизации тетракарбида по тепловому эффекту и приведенным потенциалам для 2000—3000 К [24]:

$$\lg K'_{\text{HoC}_4} = -127 092/T + 27,727. \quad (5.177)$$

Очевидно, что эти данные хорошо согласуются.

В табл. 5.31 приведены результаты расчета равновесия  $\text{HoC}_2-\text{C}$ . Температура кипения системы составляет 3988 К. Конгруэнтное испарение  $\text{HoC}_2$  возможно от 3240 К.

Конгруэнтное испарение  $\text{HoC}_2$  для температур 3400 и 3900 К рассчитываем по уравнениям для  $p_{\text{C}}$ :

$$10^{-7,425} = p_{\text{C}}^3 + 10^{3,205} p_{\text{C}}^4 + 10^{7,126} p_{\text{C}}^5 + 10^{8,061} p_{\text{C}}^6 + 10^{11,760} p_{\text{C}}^7;$$

$$10^{-3,923} = p_{\text{C}}^3 + 10^{1,989} p_{\text{C}}^4 + 10^{4,483} p_{\text{C}}^5 + 10^{4,453} p_{\text{C}}^6 + 10^{6,768} p_{\text{C}}^7.$$

Результаты расчета конгруэнтной диссоциации дикарбида гольмия приведены в табл. 5.32. Температура кипения дикарбида гольмия составляет 4203 К, температура начала конгруэнтного испарения 3210 К.

ТАБЛИЦА 5.31

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{HoC}_2-\text{C}_{\text{гр}}$ 

Параметры	Температура, К				$\lg p_i = A/T + B$		Т, К
	2000	2500	3000	3900	$-A$	$B$	
$-\lg K'_{\text{HoC}_2}$	17,426	11,326	7,259	2,566	61004	13,076	2000—3900
$-\lg K'_{\text{HoC}_4}$	35,819	23,110	14,637	4,861	127092	27,727	2000—3900
$-\lg p_{\text{C}}$	10,523	6,789	4,305	1,459	37210	8,082	2000—3900
$-\lg p_{\text{Ho}}$	5,805	3,958	2,727	1,306	18470	3,43	2000—3900
$-\lg p_{\text{HoC}_2}$	9,425	6,209	4,078	1,658	31886	6,518	2000—3900
$-\lg p_{\text{HoC}_4}$	12,078	8,002	5,310	2,281	40218	8,032	2000—3900
$-\lg \Sigma p_{\text{C}}$	10,224	6,172	3,412	0,235	41007	10,280	2000—3900
$-\lg \Sigma p$	5,805	3,953	2,629	0,181	31824	7,979	3000—3900
Объемный состав, %:							
Ho	99,98	98,83	70,76	7,50	—	—	—
$\text{HoC}_2$	0,02	0,55	3,55	3,34	—	—	—
$\text{HoC}_4$	—	0,01	0,21	0,80	—	—	—
$\Sigma \text{C}_x$	—	0,61	16,48	88,36	—	—	—
$-\lg \Sigma p_{\text{C}}$	9,933	5,770	2,982	—0,234	41738	10,936	2000—3900
$\lg y$	—4,122	—1,807	—0,247	1,496	23063	7,410	2000—3900

### 14. СИСТЕМА $\text{Er}-\text{C}$

Температура плавления эрбия составляет 1796 К, температура кипения 3136 К [39], тепловой эффект сублимации 317,15 кДж/моль. Используя данные о приведенных потенциалах получим для насыщенного пара эрбия:

$$\lg p_{\text{Er}}^\circ = -16 400/T + 5,757 \quad (298-1795 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Er}}^\circ = -14 188/T + 4,524 \quad (1795-3200 \text{ K}). \quad (5.178)$$

Тепловой эффект образования конденсированной фазы дикарбида эрбия  $-77,4 \text{ кДж/моль}$ . Однако данные о приведенных потенциалах этой фазы отсутствуют. Принимая его таким же, как для диспрозия для константы  $K = a_{\text{ErC}_2}$ , получим:



ТАБЛИЦА 5.32

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{HoC}_2$ 

Параметры	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	$B$
Компо- ненты:	$T=3400 \text{ K}$		$T=3900 \text{ K}$		$T=4303 \text{ K}$			
	Ho	1,870   54,36	0,811   52,14	0,292   50,57	28085	6,390		
	HoC <sub>2</sub>	2,860   5,56	1,658   7,42	1,068   8,47	31877	6,516		
	HoC <sub>4</sub>	3,929   0,48	2,774   0,57	2,208   0,61	30630	5,080		
	C	2,928   4,76	1,707   6,63	1,108   7,72	32381	6,596		
	C <sub>2</sub>	3,001   4,03	1,766   5,78	1,161   6,84	32752	6,632		
	C <sub>3</sub>	2,135   29,53	1,114   25,94	0,613   24,15	27077	5,829		
	C <sub>4</sub>	4,253   0,22	2,976   0,36	2,350   0,44	33866	5,708		
	C <sub>5</sub>	3,579   1,06	2,464   1,16	1,917   1,20	29570	5,118		
	$\Sigma$	1,605   100,0	0,528   100,0	—0,00   100,0	28562	6,716		
	$-\lg a_C$	0,079   —	0,2473   —	(0,330)   —	—4463	—1,392		

$$\lg a_{\text{ErC}_2} a_C^2 = -3695/T - 1,004 \quad (298-1795 \text{ K}); \quad (5.179)$$

$$\lg a_{\text{Er}} a_C^2 = -2865/T - 1,467 \quad (1795-2700 \text{ K}).$$

Энергия атомизации газообразного дикарбида эрбия составляет 1157,7 кДж/моль. Учитывая приведенные потенциалы от 1800 до 2700 К из таблиц работы [24], для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{\text{ErC}_2} = -61\,427/T + 13,033. \quad (5.180)$$

По уравнению вида (1.37) получим:

$$\lg K'_{\text{ErC}_2} = -61\,622/T + 13,276. \quad (5.181)$$

Очевидно, что уравнения (5.180) и (5.181) удовлетворительно согласуются.

По экспериментальным данным масс-спектральных исследований [56] для интервала 1755—2490 К получено:

$$\lg (I_{\text{ErC}_2}/I_{\text{Er}}) = -(12\,930 \pm 540)/T + (6,225 \pm 0,231); \quad (5.182)$$

$$\lg p_{\text{Er}} = -(20\,441 \pm 77)/T + (4,567 \pm 0,039). \quad (5.183)$$

Для отношения  $p_{\text{ErC}_2}/p_{\text{Er}}$  по уравнению  $\lg (p_{\text{ErC}_2}/p_{\text{Er}}) = 2 \lg p_C^{\circ} - \lg K'_{\text{ErC}_2}$  получим:

$$\lg (p_{\text{ErC}_2}/p_{\text{Er}}) = -12\,900/T + 3,243. \quad (5.184)$$

Уравнение (5.184) совпадает с экспериментальным по тепловому эффекту, но на три порядка отличается во втором слагаемом. Учитывая надежность данных для насыщенного пара углерода [28] и удовлетворительную точность для константы атомизации, уравнение (5.182) следует признать ошибочным. Для давления пара эрбия над системой  $\text{ErC}_2\text{—C}$  из уравнений (5.178) и (5.179) получим

$$\lg p_{\text{Er}} = -17\,053/T + 3,057 \quad (1795-2700 \text{ K}). \quad (5.185)$$

Сравнение парциальных давлений эрбия, рассчитываемых по уравнениям (5.183) и (5.185), показывает удовлетворительное согласие их, при 2240 К значения давлений пара эрбия по этим уравнениям совпадают.

ТАБЛИЦА 5.33

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{ErC}_2\text{—C}_{\text{гр}}$ 

Параметры	Температура, К					$\lg p_i = A/T + B$	
	2000	2500	3000	3400	3900	A	B
$-\lg K'_{\text{ErC}_2}$	17,681	11,538	7,443	5,034	2,718	61 427	13,033
$-\lg p_C^{\circ}$	10,523	6,789	4,305	2,849	1,459	37 210	8,082
$-\lg p_{\text{Er}}$	5,470	3,764	2,627	1,959	1,316	17 053	3,057
$-\lg p'_{\text{ErC}_2}$	8,835	5,803	3,794	2,623	1,516	39 046	6,188
$-\lg \Sigma p_C^{\circ}$	10,224	6,172	3,412	1,792	0,235	41 007	10,280
$-\lg \Sigma p$	5,470	3,758	2,536	1,530	0,180	35 802	9,000*
Объемный со- став, %:							
Er	99,96	98,71	81,15	37,23	7,31	—	—
$\text{ErC}_2$	0,04	0,90	5,53	8,07	4,61	—	—
$\Sigma C_x$	—	0,39	13,32	54,70	88,08	—	—
$-\lg \Sigma p_C^{\circ}$	9,933	5,770	2,982	1,340	-0,234	41 738	10,936
$\lg y$	-4,463	-2,006	-0,355	0,619	1,550	24 685	7,879

\* Для интервала  $T=3400-3900 \text{ K}$ .

ТАБЛИЦА 5.34

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{ErC}_2$ 

Параметры	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$\lg p_i = A/T + B$	
							$-A$	$B$
Компо- ненты:	$T=3400 \text{ K}$		$T=3900 \text{ K}$		$T=4214 \text{ K}$			
	Er	1,831   52,82	0,818   50,71	0,305   49,14	26 865	6,070		
	ErC <sub>2</sub>	2,623   8,53	1,516   1,017	0,955   11,00	29 358	6,012		
	C	2,913   4,37	1,708   6,53	1,098   7,91	31 957	6,486		
	C <sub>2</sub>	2,969   3,84	1,768   5,69	1,159   6,88	31 851	6,399		
	C <sub>3</sub>	2,090   29,09	1,118   25,42	0,625   23,52	25 777	5,492		
	C <sub>4</sub>	4,193   0,23	2,981   0,35	2,366   0,43	32 142	5,261		
	C <sub>5</sub>	3,504   1,12	2,471   1,13	1,948   1,12	27 395	4,553		
	$\Sigma$	1,554   100,0	0,523   100,0	—0,004   100,0	27 342	6,488		
$-\lg a_c$	0,064   —	0,249   —	(0,343)   —	—4906	—1,507			

Если принять экспериментальное уравнение (5.183), то необходимо, чтобы тепловой эффект образования дикарбида эрбия был более  $-120 \text{ кДж/моль}$  (вместо  $-77 \text{ кДж/моль}$ ), что маловероятно. Экспериментально получена кривая с другим наклоном, поэтому для равновесного над системой  $\text{ErC}_2\text{—C}$  давления пара эрбия принимаем уравнение (5.185).

Результаты расчета равновесия системы  $\text{ErC}_2\text{—C}$  приведены в табл. 5.33. Температура кипения системы составляет 3978 К, температура начала когезионного испарения 3260 К.

Для когезионного испарения дикарбида эрбия при 3400 и 3900 К получим следующие балансовые уравнения:

$$10^{-7,356} = p_C^3 + 10^{3,156} p_C^4 + 10^{7,126} p_C^5 + 10^{8,061} p_C^6 + 10^{11,76} p_C^7;$$

$$10^{-3,933} = p_C^3 + 10^{1,949} p_C^4 + 10^{4,483} p_C^5 + 10^{4,453} p_C^6 + 10^{6,768} p_C^7.$$

Результаты расчетов конгруэнтного испарения дикарбида эрбия приведены в табл. 5.34. Температура кипения дикарбида эрбия составляет 4214 К, температура начала конгруэнтного испарения 3255 К.

## 15. СИСТЕМА Tm—C

Тулий имеет повышенную температуру плавления 1818 К и относительно низкую температуру кипения — 2220 К. Тепловой эффект сублимации тулия 247,2 кДж/моль. Учитывая этот тепловой эффект и приведенные потенциалы [24], получим температуру кипения тулия 2394 К. Вводя поправку на температуру кипения тулия 2220 К, для давления насыщенного пара тулия получим:

$$\lg p_{Tm}^o = -12\,772/T + 5,935 \quad (298-1818 \text{ К}); \quad (5.186)$$

$$\lg p_{Tm}^o = -10\,948/T + 4,932 \quad (1818-2300 \text{ К}).$$

Термодинамические константы для дикарбида тулия отсутствуют, имеются экспериментальные данные [24] давления пара тулия над дикарбидом:

$$\lg p_{Tm} = -(15\,448 \pm 148)/T + (3,89 \pm 0,1). \quad (5.187)$$

Отсюда для константы образования дикарбида получим:

$$\lg a_{Tm} a_C^2 = -4500/T - 1,042. \quad (5.188)$$

Энергия атомизации молекул  $TmC_2$  равна 1096,1 кДж/моль [8]. По уравнению (5.3) для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{TmC_2} = -58\,404/T + 13,131 \quad (1000-3000 \text{ К}). \quad (5.189)$$

Результаты расчета равновесия в системе  $TmC_2-C$  приведены в табл. 5.35. Температура кипения системы 3743 К, температура начала конгруэнтного перехода дикарбида тулия >3898 К, т. е. выше температуры кипения дикарбида.

## 16. СИСТЕМА Yb—C

Температура плавления иттербия 1097 К, температура кипения 1467 К [39]. Тепловой эффект сублимации иттербия  $\Delta H_{s,298}^o = 151,88$  кДж/моль. Учитывая приведенные потенциалы иттербия и указанный тепловой эффект для насыщенного пара, получим:

$$\lg p_{Yb}^o = -7557/T + 5,312 \quad (298-1097 \text{ К});$$

$$\lg p_{Yb}^o = -6872/T + 4,684 \quad (1097-1500 \text{ К}). \quad (5.190)$$

По экспериментальным данным [57] над системой  $YbC_2-C$ , для давления иттербия в интервале 1100—1550 К получено:

$$\lg p_{Yb} = -(11\,120 \pm 140)/T + (4,147 \pm 0,11) \quad (1100-1550 \text{ К}). \quad (5.191)$$

Из уравнений (5.190) и (5.191) для константы образования дикарбида иттербия получим:

$$\lg a_{Yb} a_C^2 = -4248/T - 0,537 \quad (1100-1550 \text{ К}). \quad (5.192)$$

Энергия атомизации газообразного дикарбида  $D_o = 1092,1$  кДж/моль. По уравнению (5.3) для константы атомизации получим

$$\lg K'_{YbC_2} = -58\,193/T + 13,122 \quad (1000-3000 \text{ К}). \quad (5.193)$$

ТАБЛИЦА 5.35

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $TmC_2-C_{gr}$

Параметры	Температура, К				$\lg p_i - A/T + B$	
	2000	2500	3000	3900	-A	B
$-\lg K'_{TmC_2}$	16,071	10,231	6,337	1,844	58 404	13,131
$-\lg p_C^o$	10,523	6,789	4,305	1,459	37 210	8,082
$-\lg p_{Tm}$	3,834	2,289	1,259	0,071	15 448	3,890
$-\lg p_{TmC_2}^o$	8,809	5,635	3,532	1,145	31 463	6,922
$-\lg \Sigma p_C^o$	10,224	6,172	3,412	0,235	41 007	10,280
$-\lg \Sigma p$	3,834	2,289	1,254	-0,177	16 466	4,399
$-\lg \Sigma p_C^o$	9,933	5,770	2,982	-0,234	41 738	10,936
Объемный состав, %						
Tm	100,0	99,94	98,78	56,50	—	—
$TmC_2$	0,00	0,05	0,53	4,76	—	—
$\Sigma C_x$	0,00	0,01	0,69	38,74		
$\lg y$	-6,099	-3,481	-1,723	0,305	26 290	7,046

Для отношения  $p_{YbC_2}/p_{Yb}$  по уравнению

$$\lg(p_{YbC_2}/p_{Yb}) = 2\lg p_C^o - \lg K'_{YbC_2} = -16\,877/T + 3,36.$$

Отсюда для

$$\lg p_{YbC_2} = -27\,997/T + 7,507. \quad (5.194)$$

Учитывая уравнение для суммарного давления молекул углерода, приведенное к одноатомному газу  $\lg \Sigma p_C^o = -41\,654/T + 10,936$  (2000—3000 К) для отношения  $[C/Yb]$  получим:

$$\lg [C/Yb] = -30\,534/T + 6,789. \quad (5.195)$$

Отношение  $[C/Yb] = y$  равно 2 при температуре 4706 К, тогда как температура, при которой  $p_{Yb} = 1$  атм, составляет 2680 К. Следовательно, конгруэнтное испарение в системе  $YbC_2-C$  не имеет места до 4706 К, когда  $p_{Yb}$  достигает 60 атм. При 2680 К давление углеродных компонентов пара равно  $\lg \Sigma p_C^o = -41\,007/T + 10,280 = -5,021$ , а давление пара дикарбида составляет  $\lg p_{YbC_2} = -27\,997/T + 7,507 = -2,940$ .

Следовательно, при температуре кипения дикарбида иттербия (2680 К) газовая фаза содержит 99,9% атомарного иттербия и 0,1%  $YbC_2$ .

## 17. СИСТЕМА Lu—C

Температура плавления лутеция 1936 К, температура кипения 3668 К [39], тепловой эффект сублимации  $\Delta H_{s,298}^o = 427,6$  кДж/моль. Для насыщенного пара лутеция с использованием данных о приведенных потенциалах [24] получим:

$$\lg p_{Lu}^o = -22\,277/T + 6,724 \quad (298-1000 \text{ К});$$

$$\lg p_{Lu}^o = -22\,020/T + 6,537 \quad (1000-1936 \text{ К}); \quad (5.196)$$

$$\lg p_{Lu}^o = -19\,804/T + 5,393 \quad (1936-3700 \text{ К}).$$

Энергия атомизации молекул дикарида лютеция составляет  $D_0 = 1205 \pm 20$  кДж/моль. Расчет константы атомизации газообразного дикарида лютеция с использованием таблицы приведенных потенциалов  $\text{LuC}_{2(r)}$ ,  $\text{Lu}_r$  и  $\text{C}_r$  по данным [24] дает заниженное значение слагаемого  $B$  в логарифмических уравнениях. По-видимому  $\Phi_r$ ,  $\text{LuC}_{2(r)}$  существенно завышено. По уравнению (5.3) для константы атомизации получено:

$$\lg K'_{\text{LuC}_2} = -64\,091/T + 13,387 \quad (1000-3000 \text{ K}). \quad (5.197)$$

По экспериментальным данным [58] над системой  $\text{LuC}_2-\text{C}$  в интервале 2100—2600 К

$$\lg p_{\text{Lu}} = -(26\,960 \pm 240)/T + (4,55 \pm 0,1); \quad (5.198)$$

$$\lg(p_{\text{LuC}_2}/p_{\text{Lu}}) = -(10\,920 \pm 150)/T + (3,61 \pm 0,06). \quad (5.199)$$

Из уравнений (5.196) и (5.198) получим:

$$\lg a_{\text{Lu}} a_{\text{C}}^2 = -7156/T - 0,843 \quad (2100-2700 \text{ K});$$

$$\Delta G_{\text{T}, \text{LuC}_2(r)} = -137\,010 - 16,15 T.$$

Из уравнений (5.198) и (5.199) получим:

$$\lg p_{\text{LuC}_2} = -37\,880/T + 8,16 \quad (2100-2700 \text{ K}). \quad (5.200)$$

Для дальнейших расчетов принимаем уравнение (5.200). Энергия атомизации тетракарбида лютеция  $2452 \pm 37$  кДж/моль. Используя таблицы приведенных потенциалов для  $\text{LuC}_{4(r)}$ ,  $\text{Lu}_r$  и  $\text{C}_r$  снова получаем существенные расхождения для константы атомизации (на три порядка):

$$\lg K'_{\text{LuC}_4} = -129\,029/T + 24,500 \quad (2000-2600 \text{ K}), \quad (5.201)$$

тогда как по уравнению (5.4) получим:

$$\lg K'_{\text{LuC}_4} = -130\,190/T + 27,834 \quad (1000-3000 \text{ K}). \quad (5.202)$$

Для расчетов принимаем уравнение (5.202).

Результаты расчета равновесия  $\text{LuC}_2-\text{C}$  приведены в табл. 5.36. Температура кипения системы  $\text{LuC}_2-\text{C}$  составляет 3980 К, температура начала конгруэнтного испарения при  $y=2$  равна 2432 К.

Конгруэнтное испарение дикарида лютеция для 2500 и 3900 К рассчитываем по уравнениям:

$$10^{-19,510} = p_{\text{C}}^2 + 10^{6,548} p_{\text{C}} + 10^{14,523} p_{\text{C}}^2 + 10^{8,219} p_{\text{C}}^3 + 10^{25,784} p_{\text{C}}^4;$$

$$10^{-4,980} = p_{\text{C}}^2 + 10^{1,966} p_{\text{C}} + 10^{4,463} p_{\text{C}}^2 + 10^{4,453} p_{\text{C}}^3 + 10^{6,768} p_{\text{C}}^4.$$

Результаты расчета диссоциации дикарида лютеция приведены в табл. 5.37.

Температура кипения дикарида лютеция по экстраполяции уравнения  $\Sigma p$  составляет 4404 К.

Давление газовой фазы над дикаридом лютеция, вычисленное по сумме давлений компонентов, несколько превышает 1 атм, главным образом, вследствие содержания углеродных компонентов. Температура конгруэнтного испарения дикарида лютеция, вычисленная по уравнению  $\lg a_{\text{C}} = 3040/T - 1,2505$ , равна 2431 К и совпадает с вычисленной ранее для системы  $\text{LuC}_2-\text{C}$  при  $y=2$ .

В табл. 5.38 приведены данные о температурах плавления и кипения лантаноидов, их дикаридов, а также данные для систем  $\text{LnC}_2-\text{C}$ , минимальные температуры, при которых дикариды лантаноидов испаряются

\* В справочнике [24] по-видимому опечатка — дано  $1092/T \pm 15$ .

ТАБЛИЦА 5.36

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{LuC}_2-\text{C}_r$

Параметры	Температура, К				$\lg p_i = A/T + B$		T, К
	2000	2500	3000	3900	-A	B	
$-\lg K'_{\text{LuC}_4}$	37,261	24,242	15,563	5,548	130190	27,834	2000—3900
$-\lg p_{\text{C}}$	10,523	6,789	4,305	1,459	39060	8,007	2000—3900
$-\lg p_{\text{Lu}}$	8,930	6,234	4,437	2,363	26960	4,550	2000—3900
$-\lg p_{\text{LuC}_2}$	10,780	6,992	4,667	1,553	37880	8,160	2000—3900
$-\lg p_{\text{LuC}_4}$	13,761	9,146	6,094	2,651	45609	9,044	2000—3900
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_x}$	10,224	6,172	3,412	0,235	41007	10,280	2000—3900
$-\lg \Sigma p$	8,903	5,867	3,351	0,210	40833	10,260	3000—3900
Объемный состав, %:							
Lu	93,90	42,93	8,19	0,70	—	—	—
$\text{LuC}_2$	1,33	7,50	4,83	4,54	—	—	—
$\text{LuC}_4$	—	0,05	0,18	0,36	—	—	—
$\Sigma \text{C}_x$	4,77	49,52	86,80	94,40	—	—	—
$-\lg \Sigma p_{\text{C}}$	9,933	5,770	2,982	-0,234	41738	10,936	2000—3900
$\lg y$	-1,003	0,464	1,455	2,597	14670	6,332	2000—2500

ТАБЛИЦА 5.37

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{LuC}_2$

Параметры	$-\lg p_i$		$i, \%$		$-\lg p_i$		$i, \%$		$-\lg p_i$		$i, \%$		$\lg p_i = A/T + B$	
													-A	B
Компоненты:	$T=2500 \text{ K}$				$T=3900 \text{ K}$				$T=4404 \text{ K}$					
Lu	6,165	50,48	1,421	37,59	0,452	33,37	33 039	7,050						
LuC <sub>2</sub>	6,992	7,52	1,553	27,75	0,441	34,23	37 879	8,160						
LuC <sub>4</sub>	9,215	0,05	3,593	0,25	2,444	0,34	39 153	6,446						
C	6,823	11,09	1,930	11,64	0,931	11,07	34 076	6,807						
C <sub>2</sub>	7,406	2,91	2,212	6,08	1,150	6,69	36 172	7,063						
C <sub>3</sub>	6,423	27,86	1,784	16,30	0,836	13,78	32 307	6,500						
C <sub>4</sub>	9,675	0,02	3,869	0,13	2,682	0,20	40 435	6,499						
C <sub>5</sub>	9,030	0,07	3,581	0,26	2,468	0,32	37 948	6,149						
Σ	5,868	100,0	0,996	100,0	-0,025	100,0	33 930	7,704						
$-\lg a_C$	0,0345	—	0,471	—	(0,560)	—	-3040	-1,2505						

конгруэнтно, основные лантаноидные компоненты газовой фазы в убывающей последовательности при конгруэнтном испарении дикаридов при кипении. Для характеристики газовой фазы в ее составе показано место молекул  $\text{C}_x$ , концентрация которых в газовой фазе относительно других углеродных компонентов является наибольшей.

Дикариды только четырех (из семнадцати) элементов (самария, европия, тулия, иттербия), не достигают температуры конгруэнтного испарения. Минимальные температуры, при которых испарение дикаридов приобре-

ТАБЛИЦА 5.38

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ  $L_n$  И ИХ ДИКАРБИДОВ  
И МИНИМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНГРУЭНТНОГО ИСПАРЕНИЯ  
ДИКАРБИДОВ ЛАНТАНОИДОВ  $T_{\min}$

Элемент	$T_{пл}, K$		$T_{кип}, K$			$T_{\min}, K$	Основные компоненты газовой фазы
	$L_n$	$L_nC_2$	$L_n$	$L_nC_2-C$	$L_nC_2$		
Sc	1812	—	3104	3963	4134	3277	Sc, $C_3$ , $ScC_2$ , $ScC_4$
Y	1799	2570	3611	3988	4380	2638	Y, $C_3$ , $YC_2$ , $YC_4$
La	1193	2629	3730	3942	4198	2673	$LaC_2$ , $La$ , $C_3$ , $LaC_4$ , $LaC$ , $LaC_3$
Ce	1071	2523	3699	3969	4353	2512	$CeC_2$ , $Ce$ , $C_3$ , $CeC_4$ , $CeC$
Pr	1204	2808	3785	3985	4492	2664	Pr, $PrC_2$ , $C_3$ , $PrC_4$
Nd	1289	2613	3341	4000	4270	3116	Nd, $C_3$ , $NdC_2$ , $NdC_4$
Pm	1204	—	3785	3993	(4446)	2934	Pm, $C_3$ , $PmC_2$
Sm	1345	2473	2064	3508	3508	(4031)	Sm, $SmC_2$ , $C_3$
Eu	1090	—	1870	3233	3233	(4276)	Eu, $EuC_2$
Gd	1585	2473	3539	3980	4356	2650	$Gd \equiv GdC_2$ , $C_3$
Tb	1630	—	3496	3968	4172	3090	Tb, $TbC_2$ , $C_3$
Dy	1682	—	2835	3966	4089	3370	Dy, $C_3$ , $DyC_2$ , $DyC_4$
Ho	1743	—	2968	3988	4203	3210	Ho, $C_3$ , $HoC_2$ , $HoC_4$
Er	1795	—	3136	3978	4214	3255	Er, $C_3$ , $ErC_2$
Tm	1818	2450	2220	3743	3743	(3898)	Tm, $C_3$ , $TmC_2$
Yb	1097	—	1467	2680	2680	(4706)	Yb
Lu	1936	2503	3668	3980	4400	2430	$LuC_2$ , $Lu$ , $C_3$ , $LuC_4$

тает конгруэнтный характер, по приведенным выше оценкам возможны для лутетия, церия, иттрия, лантана, гадолиния и празеодима. Для этих элементов не исключена возможность проявления конгруэнтности ниже температуры плавления, т. е. в кристаллическом состоянии. Для других дикарбидов конгруэнтное испарение, по-видимому, может реализоваться только из жидкого состояния.

## Глава 6

### КАРБИДЫ АКТИНОИДОВ

Все элементы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева после висмута ( $z=83$ ) не имеют стабильных изотопов, в том числе и все актиноиды. Однако в природе, кроме тория и урана, в виде небольших примесей существуют и трансурановые элементы, включая кюрий. Наиболее важными в группе актиноидов являются торий и уран, имеющие долгоживущие изотопы, а также плутоний, получаемый в значительных количествах при ядерных реакциях, поэтому эти три элемента и их химические соединения являются и наиболее изученными.

#### 1. СИСТЕМА Th—C

Диаграмма состояния Th—C приведена на рис. 6.1, а [18]. В справочнике [27] приведена другая диаграмма с обширной областью растворов  $ThC_2$ —Th (рис. 6.1, б). Фаза ThC, согласно этой диаграмме, выделяется из растворов лишь при температурах  $<1413 K$ , тогда как по диаграмме

рис. 6.1, а фаза ThC существует при температурах до 2400 K. Выше 2400 K до температуры плавления существуют твердые растворы. Температура плавления  $ThC_2$  оценивается равной  $\sim 2900 K$ . Торий в кристаллическом состоянии существует в двух модификациях:  $\alpha$ -Th до 1650 K и  $\beta$ -Th в интервале 1650—2023 K. Температура плавления тория по разным источникам несколько различается. В приведенном ниже

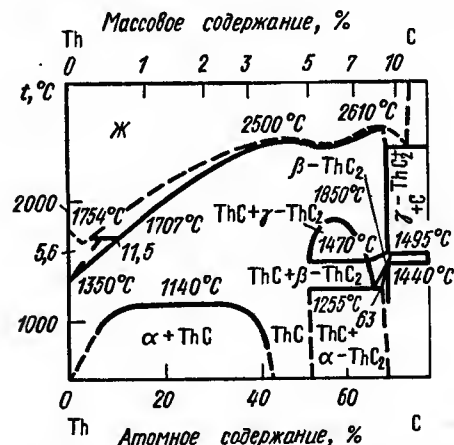
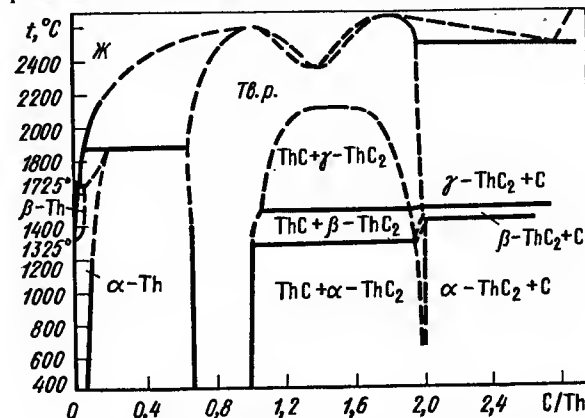


Рис. 6.1 Диаграмма состояния Th—C по данным [18] (а) и [27] (б)

анализе приняты данные, рекомендованные в справочнике [28] 2023 K. Температура кипения тория также различна: по данным [39] 5061 K, по данным [11] 5060 K, по данным [26], 5063 K, по данным [28] 4880 K. Пользуясь данными работы [28], получим:

$$\lg p_{Th}^* = -31\,339/T + 6,865 \quad (298-1650 K); \Delta G_T^* = 600\,020 - 131,44 T;$$

$$\lg p_{Th}^* = -30\,893/T + 6,595 \quad (1650-2023 K); \Delta G_T^* = 591\,480 - 126,27 T;$$

$$\lg p_{Th}^* = -29\,980/T + 6,143 \quad (2023-4880 K); \Delta G_T^* = 574\,000 - 117,61 T.$$

Е. Т. Туркдоган [26] приводит следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \text{Th}_{\text{ж}} &= \text{Th}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 126\,000 - 24,94 T \text{ (кал)} \text{ (2058—5063 K)}; \\ \lg p_{\text{Th}}^{\circ} &= -27\,535/T + 5,45. \end{aligned} \quad (6.2)$$

По уравнению (6.2) изменение приведенного термодинамического потенциала при испарении тория существенно меньше ожидаемой по обобщенному уравнению (19) в работе [29, с. 72]. В связи с этим данные [28] для испарения тория предпочтительнее.

В системе Th—C образуется два карбида ThC и ThC<sub>2</sub>. Эти же соединения существуют и в газообразном состоянии. Энергии атомизации газообразных соединений тория с углеродом по данным работы [21] равны: 485,3±60 и 1310±75 кДж/моль соответственно. Энергия Гиббса образования ThC<sub>2</sub> из компонентов в стандартных состояниях по данным [26] составляет:

$$\text{Th} + 2\text{C} = \text{ThC}_2; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -125\,520 - 8,37 T \text{ (298—2023 K)}. \quad (6.3)$$

Для температур выше точки плавления тория получено:

$$\Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -143\,000 + 9,29 T \text{ (2023—2900 K)}. \quad (6.4)$$

В работе [16] приведены энергии Гиббса образования карбидов ThC и ThC<sub>2</sub>, которые можно выразить следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \alpha\text{-Th} + \text{C} &= \text{ThC}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -27\,560 + 5,15 T \text{ (298—1650 K)}; \\ \beta\text{-Th} + \text{C} &= \text{ThC}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -27\,700 + 5,23 T \text{ (1650—2023 K)}; \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Th}_{\text{ж}} + \text{C} &= \text{ThC}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -48\,850 + 15,69 T \text{ (2023—2900 K)}; \\ \alpha\text{-Th} + 2\text{C} &= \text{ThC}_2; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -98\,550 + 5,19 T \text{ (298—1650 K)}; \\ \beta\text{-Th} + 2\text{C} &= \text{ThC}_2; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -116\,560 + 6,11 T \text{ (1650—2023 K)}; \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$\text{Th}_{\text{ж}} + 2\text{C} = \text{ThC}_2; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -126\,640 + 21,09 T \text{ (2023—2450 K)};$$

$$\text{Th}_{\text{ж}} + 2\text{C} = \text{ThC}_2; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -132\,340 + 23,39 T \text{ (2450—2920 K)}.$$

Уравнения (6.5) характеризуются очень малыми тепловыми эффектами при образовании карбида ThC.

Тепловой эффект образования ThC<sub>0,99</sub> по экспериментальным данным [18] составляет —29±25 кДж/моль, эти значения были получены в первой работе Хюбнера и Холли [59]. В дальнейшем [60] получены следующие теплоты образования при 298 К: —71±7; —99±4; —119±8; —124±5 и —124±7,5 кДж/моль для ThC<sub>0,75</sub>; ThC<sub>0,81</sub>; ThC<sub>0,91</sub>; ThC<sub>1,00</sub> и ThC<sub>1,91</sub> соответственно. Лофгрэн и Кригориан [61] вычислили  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  ThC<sub>2</sub> равным —132±5 кДж/моль.

Из этих данных следует, что  $\Delta H_{f,\text{ThC}}$  в уравнениях (6.5) по-видимому, существенно занижен. Это заключение получим из совместного рассмотрения энергий Гиббса образования ThC и ThC<sub>2</sub>. Из уравнений (6.5) и (6.6) следует, что монокарбид тория при всех температурах соединения метастабильное и должен распадаться на Th и ThC<sub>2</sub>. Поскольку карбид ThC с областью гомогенности существует, согласно диаграмме состояния, до 2400 К и лишь выше этой температуры ThC не существует в виде самостоятельной фазы, нами проведена оценка энергии Гиббса образования монокарбида из компонентов в стандартных состояниях, исходя из максимальной температуры его стабильности. На куполе образования карбида тория имеет место равновесие трех конденсированных фаз ThC<sub>2</sub>, ThC и Th.

В точке тройного равновесия, согласно диаграмме состояния, атомная концентрация углерода в растворе 13% и молярная доля тория 0,87. Принимая активность тория равной его молярной доле, получим  $\lg a_{\text{Th}} = -0,061$ .

Для константы образования ThC<sub>2</sub>, выраженной через активности, из уравнения (6.6) получим:

$$\lg a_{\text{Th}} a_{\text{C}}^2 = -7769/T + 0,015. \quad (6.7)$$

При 2400 К  $\lg a_{\text{Th}} a_{\text{C}}^2 = -3,097$  и  $\lg a_{\text{C}} = -1,518$ . Отсюда для константы монокарбида тория получим  $\lg a_{\text{C}} a_{\text{Th}} = -1,579$  и энергия Гиббса при 2400 К равна  $\Delta G_{2400}^{\circ} = -1,579 \cdot 19,146 = -72\,555$  Дж/моль. Учитывая изменение приведенного потенциала при образовании ThC из уравнения (6.5), для энергии Гиббса получим:

$$\Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -110\,210 + 15,69 T \text{ (2023—2400 K)}; \quad (6.8)$$

$$\lg a_{\text{C}} a_{\text{Th}} = -5756/T + 0,819. \quad (6.9)$$

Для активности углерода в условиях равновесия фаз ThC<sub>2</sub>—ThC из уравнений (6.7) и (6.9) получим:

$$\lg a_{\text{C}} = -1713/T - 0,804. \quad (6.10)$$

При 2400 К активность углерода действительно равна вычисленной ранее  $\lg a_{\text{C}} = -1,518$ . Энергия Гиббса образования ThC для температур <2023 К с учетом плавления и превращения тория получим:

$$\Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -89\,035 + 5,23 T \text{ (1650—2023 K)}; \quad (6.11)$$

$$\Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -88\,910 + 5,15 T \text{ (298—1650 K)}.$$

Константы атомизации газообразных молекул ThC и ThC<sub>2</sub> по обобщенным уравнениям для двух- и трехатомных молекул с учетом приведенных выше энергий атомизации получим:

$$\lg K'_{\text{ThC}} = -(26\,014 \pm 3000)/T + (5,940 \pm 0,140); \quad (6.12)$$

$$\lg K'_{\text{ThC}_2} = -(69\,550 \pm 4000)/T + (13,960 \pm 0,18). \quad (6.13)$$

По экспериментальным данным для интервала 2273—2695 К над системой ThC<sub>2</sub>—C в работе [62] масс-спектрометрическим методом получено:

$$\lg p_{\text{ThC}_2}^{\circ} = -(39\,364 \pm 163)/T + (7,20 \pm 0,65); \quad (6.14)$$

$$\lg p_{\text{Th}} = -(36\,025 \pm 144)/T + (5,74 \pm 0,57). \quad (6.15)$$

Учитывая, что константа атомизации ThC<sub>2</sub>

$$K'_{\text{ThC}_2} = p_{\text{Th}} p_{\text{C}}^2 / p_{\text{ThC}_2}; \quad (6.16)$$

$$\lg p_{\text{C}}^{\circ} = -37\,327/T + 8,138 \text{ (2000—3000 K)},$$

из уравнений (6.14—6.16) получим

$$\lg K'_{\text{ThC}_2} = -71\,315/T + 14,816 \text{ (2273—2695 K)}. \quad (6.17)$$

Расчеты константы атомизации ThC<sub>2</sub> по уравнениям (1.37) и (5.3) дают почти совпадающие результаты. Ошибки, указанные в уравнениях (6.12) и (6.13), существенно меньше, что позволяет использовать их в дальнейшем.

В табл. 6.1 приведены термодинамические константы системы Th—C и состав газовой фазы над системой ThC<sub>2</sub>—C. Как видно из табл. 6.1, основными компонентами газовой фазы являются углеродные компоненты. Для суммарного давления газовой фазы и суммы торийсодержащих компонентов получим следующие уравнения

T, K.	1000—2023	2023—2900	2900—4800
$\lg \Sigma p$	—39 467/T + 9,517	—40 860/T + 10,206	—37 122/T + 8,917
$\lg \Sigma p_{\text{Th}}$	—36 204/T + 5,925	—38 460/T + 7,039	—35 159/T + 5,902

Параметры	Температура, К									
	298	1000	1650	2023	2400	2900	3000	4000	4800	
<i>Система Th—C</i>										
$-\lg p_{\text{Th}}^0$	98,246	24,396	12,128	8,676	6,338	4,183	3,839	1,348	0,103	
$-\lg p_{\text{C}}^0$	117,603	29,293	14,507	10,313	7,411	4,732	4,305	1,225	-0,113	
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_2}^0$	117,603	29,293	14,274	9,997	6,846	3,886	3,411	-0,028	-1,182	
$-\lg K_{\text{C}_2}$	99,457	25,297	12,805	9,248	6,772	4,478	4,110	1,442	0,105	
$-\lg K_{\text{C}_3}$	216,161	55,606	28,366	20,609	15,207	10,196	9,392	3,556	0,632	
$-\lg a_{\text{Th}a_{\text{C}_2}}$	(15,307)	4,375	2,545	2,026	1,579	(1,166)	—	—	—	
$-\lg a_{\text{Th}a_{\text{C}}}$	22,426	6,993	4,110	3,677	3,097	2,560	—	—	—	
$-\lg K'_{\text{ThC}}$	81,310	20,073	9,825	6,918	4,898	3,029	2,730	0,563	-0,521	
$-\lg K'_{\text{ThC}_2}$	219,318	55,591	29,192	20,420	15,019	10,022	9,223	3,427	0,529	
$-\lg p_{\text{ThC}}^0$	(130,694)	33,274	16,857	12,387	9,266	6,330	5,965	3,000	1,518	
<i>Равновесие ThC<sub>2</sub>—C</i>										
$-\lg p_{\text{Th}}^0$	—	30,279	16,031	12,181	9,462	6,888	6,578	3,977	2,273	
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_2}^0$	—	29,293	14,274	9,997	6,846	3,886	3,411	-0,028	-1,182	
$-\lg p_{\text{ThC}}^0$	—	39,499	20,713	15,576	11,976	8,591	8,153	4,639	2,681	
$-\lg p_{\text{ThC}_2}^0$	—	33,274	16,853	12,287	9,266	6,330	5,965	3,000	1,518	
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_2}$	—	29,950	14,265	9,992	6,843	3,884	3,409	-0,0285	-1,183	
Объемный состав, %:										
Th	—	9,41	1,72	0,65	0,24	0,10	0,07	0,01	0,03	
ThC	—	—	—	—	—	0,002	0,002	0,002	0,01	
ThC <sub>2</sub>	—	—	0,26	0,40	0,38	0,36	0,28	0,09	0,20	
$\Sigma p_{\text{C}_2}$	—	90,59	98,02	98,95	99,38	99,54	99,65	99,90	99,76	
$-\lg \Sigma p_{\text{Th}}$	—	30,279	15,970	11,971	9,051	6,222	5,868	2,948	1,423	

Составы газовой фазы над системой ThC<sub>2</sub>—ThC приведены в табл. 6.2. В рассматриваемом интервале температур газовая фаза содержит в основном пары тория. Концентрация молекул углерода и ThC<sub>2</sub><0,50%. Для суммарного давления газовой фазы получим

$$T, \text{ K} \quad 298-1000 \quad 1000-2023 \quad 2023-2400$$

$$\lg \Sigma p \quad -34 \lg 105/T + 7,952 \quad -33 \lg 821/T + 7,668 \quad -34 \lg 167/T + 7,839$$

Данные табл. 6.2 рассчитаны без учета областей гомогенности карбидов тория. Однако, учитывая существенные погрешности термодинамических констант, уточнение данных учетом областей гомогенности ThC<sub>x</sub> нецелесообразно.

ТАБЛИЦА 6.2  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ ThC<sub>2</sub>—ThC

Параметры	Температура, К				
	298	1000	1650	2023	2400
$-\lg a_{\text{C}}$	7,119	2,618	1,565	1,651	1,518
$-\lg a_{\text{Th}}$	8,188	1,757	0,980	0,275	0,061
$-\lg p_{\text{C}}$	124,722	31,911	16,072	11,964	8,929
$-\lg p_{\text{Th}}$	106,434	26,153	13,108	9,051	6,399
$-\lg p_{\text{ThC}}^0$	149,846	37,991	19,355	14,096	10,430
$-\lg p_{\text{ThC}_2}^0$	130,694	33,274	16,853	12,387	9,266
$-\lg \Sigma p_{\text{C}}$	124,722	31,911	16,871	11,963	8,925
$-\lg \Sigma p_{\text{Th}}$	106,436	26,153	13,107	9,050	6,397
Объемный состав, %:					
Th	100,00	100,00	99,87	99,83	99,56
ThC <sub>2</sub>	—	—	0,02	0,05	0,14
$\Sigma C_x$	—	$2 \cdot 10^{-4}$	0,11	0,12	0,30

Из табл. 6.1 и 6.2 следует, что поскольку со стороны ThC газовая фаза над ThC<sub>2</sub> состоит из тория, а со стороны C — из углерода, то карбид ThC<sub>2</sub> должен переходить в газовую фазу конгруэнтно.

Конгруэнтную диссоциацию стехиометрического дикарида тория рассчитываем по уравнению баланса:

$$2p_{\text{Th}} + p_{\text{ThC}} = p_{\text{C}} + 2p_{\text{C}_2} + 3p_{\text{C}_3} + 4p_{\text{C}_4} + 5p_{\text{C}_5}, \quad (6.18)$$

или учитывая, что  $p_{\text{Th}} = p_{\text{ThC}_2}^0 K'_{\text{ThC}_2} / p_{\text{C}}^2 = A / p_{\text{C}}^2$ ,  $p_{\text{ThC}} = A' / K'_{\text{ThC}} p_{\text{C}}$ :

$$p_{\text{C}_2} = p_{\text{C}}^2 / K'_{\text{C}_2}; \quad p_{\text{C}_3} = p_{\text{C}}^3 / K'_{\text{C}_3}; \quad p_{\text{C}_4} = p_{\text{C}}^4 / K'_{\text{C}_4}; \quad p_{\text{C}_5} = p_{\text{C}}^5 / K'_{\text{C}_5}.$$

Подставляя эти параметры в уравнение (6.18) получим:

$$2A + A \cdot p_{\text{C}} / K'_{\text{ThC}} = p_{\text{C}}^3 + 2p_{\text{C}}^4 / K'_{\text{C}_2} + 3p_{\text{C}}^5 / K'_{\text{C}_3} + 4p_{\text{C}}^6 / K'_{\text{C}_4} + 5p_{\text{C}}^7 / K'_{\text{C}_5}. \quad (6.19)$$

Результаты расчета термической диссоциации дикарида тория приведены в табл. 6.3.

ТАБЛИЦА 6.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ThC<sub>2</sub>

Параметры	Температура, К							
	1000	1650	2023	2400	2900	3000	4000	4800
—lg A	88,865	45,045	32,807	24,285	16,352	15,188	6,427	2,047
—lg p <sub>C</sub>	29,521	14,930	10,870	8,052	5,439	5,049	2,139	0,684
—lg p <sub>C<sub>2</sub></sub>	33,745	17,055	12,492	9,332	6,400	5,988	2,836	1,263
—lg p <sub>C<sub>3</sub></sub>	32,957	16,242	12,001	8,949	6,121	5,755	2,861	1,420
—lg p <sub>C<sub>4</sub></sub>	—	—	—	—	—	—	5,318	3,479
—lg p <sub>C<sub>5</sub></sub>	—	—	—	—	—	—	5,474	3,716
—lg p <sub>Th</sub>	29,822	15,185	11,067	8,181	5,474	5,090	2,149	0,679
—lg p <sub>ThC</sub>	39,271	20,290	15,019	11,335	7,884	7,409	3,725	1,884
—lg p <sub>ThC<sub>2</sub></sub>	33,274	16,853	12,387	9,266	6,330	5,965	3,000	1,518
—lg Σp	29,346	14,724	10,624	7,754	5,064	4,678	1,735	0,257
—lg a <sub>C</sub>	0,228	0,423	0,557	0,641	0,707	0,744	0,914	0,797
—lg a <sub>Th</sub>	5,426	3,057	2,391	1,843	1,291	1,251	0,801	0,576
Объемный состав, %:								
C	66,62	62,21	56,70	50,40	42,16	42,60	39,53	37,43
C <sub>2</sub>	0,004	0,47	1,36	2,65	4,61	4,90	7,94	9,78
C <sub>3</sub>	0,022	1,99	4,20	6,39	8,77	8,38	7,50	6,88
C <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	0,005	0,03	0,06
C <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	0,005	0,02	0,03
Th	33,35	34,59	36,02	37,45	38,89	38,76	38,52	37,87
ThC	—	—	0,004	0,03	0,15	0,19	1,03	2,36
ThC <sub>2</sub>	0,004	0,74	1,72	3,08	5,42	5,17	5,44	5,49
—lg Σp <sub>Th</sub>	29,822	15,176	11,047	8,146	5,416	5,033	2,082	0,597

Для суммарного давления и компонентов газовой фазы получим следующие уравнения:

T, К	1000—2023	2023—2900	2900—4800
lg p <sub>Th</sub>	—37 088/T+7,266	—37 415/T+7,428	—35 130/T+6,640
lg p <sub>ThC</sub>	—47 959/T+8,688	—47 730/T+8,575	—43 958/T+7,274
lg p <sub>ThC<sub>2</sub></sub>	—41 304/T+8,030	—40 518/T+7,642	—35 254/T+5,927
lg Σp	—37 023/T+7,677	—37 194/T+8,453	—35 218/T+7,080
lg Σp <sub>Th</sub>	—37 128/T+7,306	—37 669/T+7,543	—36 240/T+6,785

Температура кипения карбида тория, согласно этим данным, оценивается 4974 К. В справочнике [22] по данным [64] для ряда карбидов указаны завышенные температуры кипения, так как рассчитаны не по суммарному давлению газовой фазы.

## 2. СИСТЕМА U—C

Диаграмма состояния системы U—C приведена на рис. 6.2 [18]. По данным [27] растворимость углерода в уране составляет в α-U < 0,006% (ат.) C, в β-U < 0,02% (ат.) C, в жидком уране lg [C] = —4000/T+2,87

(1390—1673 К). Отсюда для растворов углерода в жидком уране получим  $\Delta G_f^\circ = 76\,580 - 16,66 T$  (1390—1673 К).

Учитывая далее, что при температуре плавления UC 2798 К растворимость углерода в уране достигает 50% (ат.), интерполируя для интервала температур 1673—2798 К, получим

$$\lg [C] = -5076/T + 3,513\% \text{ (ат.) (1673—2798 К).} \quad (6.20)$$

Система U—C имеет большое практическое значение, так как карбиды урана используют в качестве горючего в атомных реакторах. Исследованию конгруэнтных составов в этой системе посвящены многочисленные экспериментальные исследования [18].

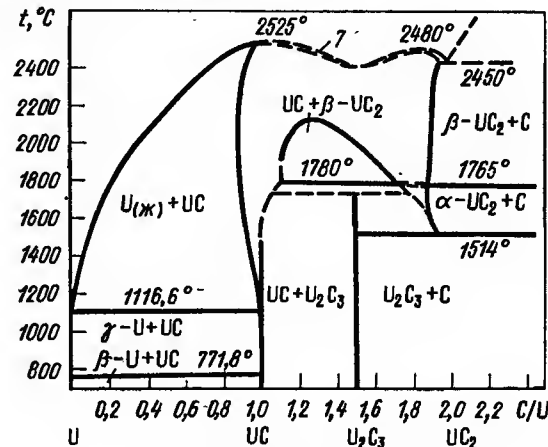


Рис. 6.2. Диаграмма состояния U—C

В системе U—C (см. рис. 6.2) образуется три карбида: UC, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> и UC<sub>2</sub>, из которых наиболее устойчивыми при высоких температурах являются UC и UC<sub>2</sub>. Карбиды UC и UC<sub>2</sub> плавятся, соответственно, при 2798 и 2753 К. Карбид UC с повышением температуры от 1300 К имеет расширяющуюся область гомогенности. Карбид U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> имеет стехиометрический состав и при температурах > 2053 К диспропорционирует на карбиды UC и UC<sub>2</sub>. Карбид UC<sub>2</sub> стабилен только при высоких температурах (> 1787 К) и так же как и карбид UC имеет область гомогенности. При температурах > 2400 К области гомогенности карбидов UC и UC<sub>2</sub> сливаются, образуя непрерывный ряд твердых растворов от UC<sub>0,9</sub> до UC<sub>1,9</sub>. Давления пара урана над карбидами урана исследованы экспериментально [18]. Однако термодинамические константы образования карбидов урана установлены с меньшей степенью точности.

Изменения энергии Гиббса образования карбидов урана по данным работы [18], откорректированные по диаграмме состояния для температур выше 1406 К, получим в виде следующих зависимостей:

$$U_{ж} + C_{гр} = UC; \Delta G_f^\circ = -84\,100 - 10,71 T;$$

$$2U_{ж} + 3C_{гр} = U_2C_3; \Delta G_f^\circ = -212\,380 - 3,89 T;$$

$$U_{ж} + 2C_{гр} = UC_2; \Delta G_f^\circ = -79\,500 - 16,95 T.$$

Отсюда для констант равновесия получим:

$$\lg K_{UC} = (-4410/T) - 0,559; K_{UC} = a_C a_U; \quad (6.21)$$



$$\lg K_{U_2C_3} = (-11\,093/T) - 0,203; K_{U_2C_3} = a_{U_2C_3}^2/a_C^3; \quad (6.22)$$

$$\lg K_{UC_2} = (-4150/T) - 0,885; K_{UC_2} = a_{UC_2}/a_U a_C. \quad (6.23)$$

Для давлений насыщенного пара урана по данным [11, 18] с учетом стандартной теплоты сублимации урана, равной 529,276 кДж/моль [18], получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lg p_U^0 &= -27\,644/T - 0,693 \cdot 10^{-3} T + 8,278 \quad (1048-1408 \text{ K}); \\ \lg p_{U_2}^0 &= -27\,644/T - 0,572 \cdot 10^{-3} T + 8,107 \quad (1408-2500 \text{ K}). \end{aligned} \quad (6.24)$$

Уравнения (6.24) получены с учетом  $\Delta H_{2,298}^\circ$  испарения урана по данным [18] и  $\Delta F_T^\circ$  по данным [11]. Этот симбиоз является вынужденным потому, что в более полных данных Г. Шика принята заниженная теплота испарения урана, не согласующаяся с более поздними исследованиями.

Значения давлений насыщенного пара урана, рассчитанных по уравнениям (6.24), и приведенные в работе данные [28] удовлетворительно согласуются.

Согласование уравнений  $\Delta G_T^\circ$  для образования карбидов урана проведено таким образом, чтобы получить известные по диаграмме состояния U—C температуры распада карбида  $U_2C_3$  на UC и  $UC_2$  — 2053 K и температуры распада карбида  $UC_2$  на  $U_2C_3$  и  $C_{гр}$ .

Действительно, для реакции  $U_2C_3 = UC + UC_2$ ;  $\Delta G_T^\circ = \Delta G_{T, UC}^\circ + \Delta G_{T, UC_2}^\circ - \Delta G_{T, U_2C_3}^\circ = (212\,380 - 84\,100 - 79\,500) - (10,71 + 16,95 - -3,89) T = 48\,780 - 23,77 T$   $\Delta G_T^\circ > 0$  при  $T < 2053$  K.

Критерий  $\Delta G_T > 0$  в данном случае можно использовать для определения невозможности протекания реакции распада карбида урана  $U_2C_3$  на UC и  $UC_2$  потому, что продуктами такого распада являются чистые фазы UC и  $UC_2$ , не образующие растворов. Константа равновесия для чистых фаз в данном случае равна  $K = a_{UC} a_{UC_2} / a_{U_2C_3} = 1 \times 1 / 1 = 1$ , поскольку считается, что указанные фазы растворов не образуют и их активности для каждой равны 1. Если бы продукты реакции образовывали растворы, то активности продуктов реакции нельзя было бы принять равными 1, поэтому нельзя и использовать критерий  $\Delta G_T > 0$  для заключения о невозможности реакции. В данном случае продукты реакции не являются чистыми фазами, а образуют взаимные растворы, поэтому использование критерия  $\Delta G_T > 0$  для заключения о невозможности распада является приближенным. Исходя из того, что энергия Гиббса образования карбидов урана в областях их гомогенности остается постоянной, принимаем  $\Delta G_T > 0$  для определения температуры распада.

Сравнение уравнений  $\Delta G_T^\circ$  можно проводить также по реакции распада карбида  $UC_2$  при температурах  $< 1787$  K. Реакцию распада карбида  $UC_2$  и изменение энергии Гиббса для этого процесса запишем:

$$2UC_2 = U_2C_3 + C_{гр}; \Delta G_T = \Delta G_{T, U_2C_3}^\circ - 2\Delta G_{T, UC_2}^\circ = 2 \cdot 79\,500 - 212\,380 + + (2 \times 16,95 - 3,89) T = -53\,380 + 30,01 T.$$

Из этого уравнения следует, что изменение энергии Гиббса при температурах  $> 1780$  K положительное. Поскольку в данном случае в продуктах реакции мы имеем чистые компоненты, то при температурах  $> 1780$  K карбид  $UC_2$  не распадается и является стабильным, а при температурах  $< 1780$  K изменение энергии Гиббса отрицательно, поэтому, очевидно, происходит распад дикарбида урана до карбида  $U_2C_3$  с выделением в отдельную фазу избыточного графита.

Эти замечания относительно использования критерия  $\Delta G_T^\circ > 0$  для оценки возможности того или иного процесса приведены потому, что часто этот критерий используют необоснованно. Например при реакциях с образованием либо газообразных продуктов, либо с образованием растворов

константа может быть существенно меньше 1, но это не означает, что при положительном значении изменения энергии Гиббса такие реакции не имеют места. В указанных случаях критерий  $\Delta G_T^\circ > 0$  для определения возможности реакции использовать нельзя.

В качестве первого приближения рассмотрим диссоциацию карбидов урана, принимая их стехиометрическими соединениями, т. е. без учета областей их гомогенности. Константы для карбидов урана, углерода и урана при нескольких температурах приведены в табл. 6.4. Кроме констант в табл. 6.4 приведены результаты расчета равновесия карбидов урана с углеродом  $U_2C_3$ —C в интервале 298—1780 K и  $UC_2$ —C<sub>гр</sub> в интервале 1780—2698 K. Как следует из результатов расчета соотношения урана и углерода в газовой фазе для  $U_2C_3$ —C существенно больше, чем в конденсированной фазе карбида  $U_2C_3$  и следовательно диссоциация  $U_2C_3$  протекает с образованием конденсированной фазы графита. При повышении температуры в условиях равновесия фаз  $UC_2$ —C суммарное соотношение атомов урана и углерода в интервале 2053—2300 K превышает 0,5, соответствующее дикарбиду урана. В результате интерполяции величины  $\{SU/S_C\}$  получим

$$\lg \{SU/S_C\} = 10\,100/T - 5,011. \quad (6.25)$$

Температура при  $\{SU/S_C\} = 0,5$  по уравнению (6.25) равна 2144 K. Следовательно, при равновесном испарении (условия элемента Кнудсена — закрытая система) конгруэнтное испарение  $UC_2$  возможно при  $\geq 2144$  K. С учетом границы области гомогенности  $UC_2$ , равном  $C/U = 1,9$  минимальная температура составляет 2134 K.

В табл. 6.5 приведены результаты расчета парциальных давлений и состава газовой фазы над системой UC— $U_2C_3$ . Газовая фаза над системой до 1780 K почти не содержит примесей и состоит из атомов урана. Концентрация соединений урана с углеродом и углерода повышается в интервале 2000—2300 K. При 2300 K отношение  $\{SU/S_C\}$  над системой  $U_2C_3$ —UC составляет  $< 1$ . Однако выше 2053 K  $U_2C_3$  диспропорционирует на UC и  $UC_2$ , поэтому необходимо рассматривать равновесие между этими соединениями.

Результаты расчета равновесия UC— $UC_2$  в интервале 2053—2400 K приведены в табл. 6.6. Для суммарных давлений газовой фазы и урановых компонентов получим:

$$\lg \Sigma p = -31\,494/T + 6,367 \quad (2053-2400 \text{ K}); \quad (6.26)$$

$$\lg \Sigma p_U = -29\,180/T + 5,203 \quad (2053-2400 \text{ K}). \quad (6.27)$$

Конгруэнтное испарение монокрида урана, по данным табл. 6.6, более вероятно для закрытой системы в интервале 2300—2400 K.

Для отношения  $\{S_C/SU\}$  в газовой фазе по данным табл. 6.6 получим для закрытой системы (условия равновесия)

$$\lg \{S_C/SU\}_p = -10\,972/T + 4,779 \quad (2053-2400 \text{ K}), \quad (6.28)$$

для открытой системы (условия потока)

$$\lg \{S_C/SU\}_w = -11\,757/T + 5,506 \quad (2053-2400 \text{ K}). \quad (6.29)$$

С учетом того, что интервал гомогенности составляет  $C/U = 0,9 \div 1,15$ , на верхнем пределе интервала гомогенности минимальная температура конгруэнтного испарения монокрида урана в условиях равновесия по уравнению (6.28) равна 2325 K, а в условиях открытой системы по уравнению (6.29) 2159 K. Для дикарбида урана по данным табл. 6.6 получим уравнения:

$$\lg \{S_C/SU\}_p = -10\,132/T + 5,017 \quad (2053-2300 \text{ K}); \quad (6.30)$$

$$\lg \{S_C/SU\}_w = -11\,100/T + 5,911 \quad (1780-2000 \text{ K}), \quad (6.31)$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ U—C И РАВНОВЕСИЯ  $U_2C_3$ —C И  $UC_2$ —C

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1049	1408	1780	2000	2053	2300
<i>Система U—C</i>								
$-\lg p^0$	—	20,059	18,802	12,332	8,442	6,859	6,532	5,228
$-\lg a_{UaC}$	85,921	20,368	19,093	12,549	8,663	7,060	6,726	5,380
$-\lg a_{UaC}^0$	16,073	5,143	4,927	3,691	3,037	2,764	2,707	2,194
$-\lg a_{UaC}^0$	36,359	11,193	10,634	8,082	6,435	5,750	5,606	5,026
$-\lg p_C^0$	17,207	5,297	5,061	3,832	3,216	2,960	2,906	2,689
$-\lg \Sigma p_C^0$	117,603	29,293	27,541	18,417	12,846	10,526	10,044	8,087
$-\lg \Sigma p_C^0$	117,603	29,293	27,512	18,245	12,586	10,230	9,701	7,588
$-\lg K_{UC}$	76,959	18,815	17,661	11,658	7,991	6,465	6,146	4,854
$-\lg K_{UC_3}$	214,976	54,338	51,150	34,564	24,435	20,212	19,337	15,768
<i>Равновесие <math>U_2C_3</math>—C</i>								
$-\lg p_U$	104,100	25,656	24,119	16,373	11,659	9,819	9,438	7,917
$-\lg p_{UC}$	144,745	36,134	34,000	22,923	16,513	13,880	13,336	11,150
$-\lg p_{UC_2}$	124,331	29,051	28,051	18,434	12,915	10,659	10,189	8,323
$-\lg \Sigma p$	104,100	25,656	24,119	16,364	11,595	9,634	9,202	7,370
<i>Объемный состав, %:</i>								
U	100,00	99,97	99,95	97,84	85,22	65,24	58,02	28,36
UC	—	—	—	—	0,001	0,006	0,007	0,02
$UC_2$	—	0,005	0,01	0,85	4,72	9,43	10,30	11,13
$\Sigma C_x$	—	0,02	0,04	1,31	10,06	25,32	31,67	60,49
$\Sigma C/\Sigma U$	$10^{-333}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,037	0,287	0,917	1,209	4,091
<i>Равновесие <math>UC_2</math>—C</i>								
$U$	104,100	25,656	24,119	16,373	11,659	9,819	9,438	7,917
$UC$	144,745	36,134	34,000	22,923	16,513	13,880	13,336	11,150
$UC_2$	124,331	29,051	28,051	18,434	12,915	10,659	10,189	8,323
$\Sigma C_x$	104,100	25,656	24,119	16,364	11,595	9,634	9,202	7,370
$\Sigma C/\Sigma U$	$10^{-333}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,037	0,287	0,917	1,209	4,091

ТАБЛИЦА 6.5

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $U_2C_3$ —UC

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1049	1408	1780	2000	2053	2300
$-\lg a_C$	4,213	0,907	0,780	0,700	0,361	0,222	0,192	(0,074)
$-\lg a_U$	11,860	4,236	4,147	2,991	2,676	2,542	2,515	(2,402)
$-\lg p_C$	121,816	30,200	28,321	19,414	13,207	10,748	10,236	(8,161)
$-\lg p_U$	97,781	24,295	22,949	15,323	11,118	9,401	9,047	(7,630)
$-\lg p_{UC}$	142,638	35,680	33,609	23,029	16,334	13,684	13,137	(10,937)
$-\lg p_{UC_2}$	118,01	30,357	28,441	19,587	13,097	10,685	10,182	(8,184)
$-\lg \Sigma p_C$	121,816	30,200	28,320	19,412	13,170	10,611	10,062	(7,754)
$-\lg \Sigma p$	97,781	24,295	22,949	15,323	11,110	9,354	8,979	(7,332)
<i>Объемный состав, %:</i>								
U	100,00	100,00	100,00	99,99	98,10	89,78	85,47	(49,23)
UC	—	—	—	—	—	0,005	0,007	(0,02)
$UC_2$	—	—	—	0,005	1,03	4,67	6,26	(13,75)
$\Sigma C_x$	—	—	—	0,008	0,87	5,54	8,26	(37,00)
$\{\Sigma U/\Sigma C\}_p$	—	—	—	—	—	—	3,54	0,896
$\{\Sigma U/\Sigma C\}_w$	—	—	—	—	16,37	2,466	1,618	0,269

ТАБЛИЦА 6.6

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ UC—UC<sub>2</sub>

Параметры	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$	$-\lg p_i$	$i, \%$
	$T=2053 \text{ К}$		$T=2300 \text{ К}$		$T=2400 \text{ К}$	
U	9,040	85,93	7,491	69,68	7,044	51,52
UC	13,137	0,007	10,937	0,03	10,225	0,03
UC <sub>2</sub>	10,189	6,10	8,323	10,26	7,689	11,67
C	10,243	5,38	8,300	10,82	7,588	14,72
C <sub>2</sub>	11,437	0,34	9,250	1,21	8,344	2,58
C <sub>3</sub>	10,624	2,24	8,431	8,00	7,467	19,45
C <sub>4</sub>	—	—	12,239	0,002	11,013	0,006
C <sub>5</sub>	—	—	11,805	0,003	10,496	0,02
$\Sigma p$	8,974	100,0	7,334	100,0	6,756	100,0
$\{\Sigma C/\Sigma U\}_p$	0,273	—	0,725	—	1,61	—
$\{\Sigma C/\Sigma U\}_w$	0,601	—	1,72	—	4,05	—

ТАБЛИЦА 6.7

ПАРАМЕТРЫ ОБЛАСТЕЙ ГОМОГЕННОСТИ КАРБИДОВ УРАНА ПО ДАННЫМ [18]

T, К	x	$-\lg p_C$	$-\lg p_U$	x	$-\lg p_C$	$-\lg p_U$	y	$-\lg p_C$	$-\lg p_U$
	U—UC <sub>x</sub>				UC <sub>x</sub> —UC <sub>y</sub>			UC <sub>y</sub> —C	
2053	0,90	12,351	6,932	1,08	10,244	9,039	1,88	10,044	9,439
2100	0,90	11,741	6,811	(1,7)	9,837	8,715	1,90	9,635	9,119
2300	0,90	9,978	5,813	(1,65)	8,300	7,491	1,90	8,087	7,907
2400	0,90	9,212	5,380	(1,47)	7,588	7,044	1,90	7,411	7,398
2500	0,90	8,537	4,956	(1,28)	—	—	1,9	6,789	6,926
2798	1,00	6,834	3,874	—	—	—	1,9	5,200	5,741

ТАБЛИЦА 6.8

КОЭФФИЦИЕНТЫ A и B В УРАВНЕНИЯХ ДЛЯ  $\lg p_C$  И  $\lg p_U$  В ОБЛАСТЯХ ГОМОГЕННОСТИ КАРБИДОВ УРАНА  $\lg p_i = Ay^2 + B$ 

T, К	$\lg p_C$		$\lg p_U$		$\lg p_C$		$\lg p_U$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
	Карбид UC				Карбид UC <sub>2</sub>			
2053	5,912	—17,145	—5,912	—2,143	0,311	—11,143	—0,621	—7,244
2100	4,760	—15,597	—4,760	—2,955	0,228	—10,458	—0,455	—7,476
2300	3,274	—12,630	—3,274	—3,161	0,147	—8,618	—0,294	—6,856
2400	1,912	—10,761	—1,912	—3,831	0,110	—7,808	—0,220	—6,603

согласно которым минимальная температура равновесного испарения для закрытой системы составляет 2138 К, а для открытой — 1971 К. Различие минимальных температур конгруэнтного испарения для открытой и закрытой систем, как следует из этих данных, остается постоянным, так же как и разность температур начала конгруэнтного испарения моно- и дикарбида.

В табл. 6.7 приведены области гомогенности карбидов урана и парциальные давления углерода и урана на границах областей гомогенности. При температурах  $>2400 \text{ К}$  области гомогенности карбидов UC и UC<sub>2</sub> смыкаются, образуя непрерывный ряд твердых растворов.

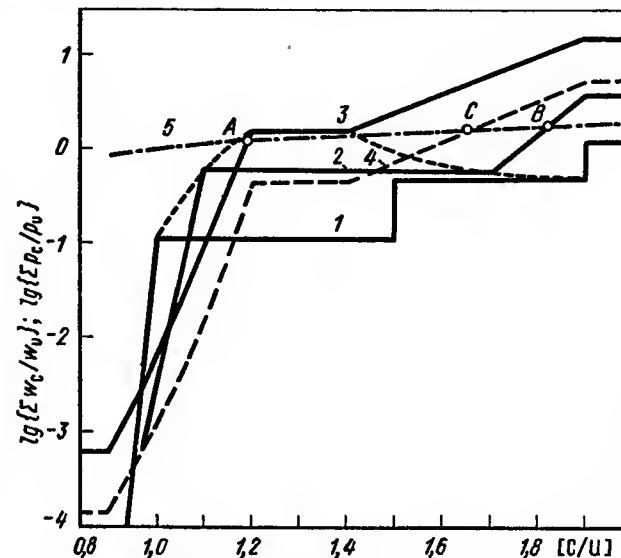


Рис. 6.3. Зависимость  $\lg \Sigma w_C/w_U$  (1—3) и  $\lg \{\Sigma p_C/p_U\}$  (4) от состава карбида при температурах 1873 (1), 2073 (2), 2373 (3). 4) (кривая 5 — линия конгруэнтных скоростей испарения)

Принимая, что в областях гомогенности химических соединений активности, а следовательно и парциальные давления, компонентов изменяются по уравнениям [34]

$$\lg p_i = Ay^2 + B, \quad (6.32)$$

где  $y = N_i/N_j$  в данном случае C/U — отношение молярных концентраций компонентов.

В табл. 6.8 приведены коэффициенты A и B уравнения (6.32) для областей гомогенности моно- и дикарбида урана. Как показал анализ, интервал твердых растворов между UC и UC<sub>2</sub> не описывается одним уравнением вида  $\lg p_i = Ay^2 + B$ . Аналогичные расчеты были проведены и для температур 1873, 2073, 2173 и 2373 К.

Результаты расчетов отношения суммарных скоростей испарения углерода ( $\Sigma w_C$ ) к скоростям испарения урана ( $w_U$ ) без учета газообразных соединений UC и UC<sub>2</sub> приведены на рис. 6.3. Кривые 1, 2 и 3 для ( $\Sigma w_C/w_U$ ), соответственно, для температур 1873, 2073 и 2373 К. Кривая 4 дана для закрытой системы при 2373 К, т. е. для отношений суммы парциальных давлений углерода  $\{\Sigma p_C\}$  к давлению пара урана. Кроме того на

рис. 6.3 показана штрих-пунктирная кривая 5, соответствующая равным составам конденсированной и газовой фаз.

Как видно из рис. 6.3, кривая 1 при 1873 К во всем интервале составов не пересекает кривой 5. Следовательно, при этой температуре система U—C не имеет конгруэнтно испаряющихся составов. Кривые 2 и 3 пересекают кривую 5 в точках В и А соответственно. Из этого следует, что при 2073 К испаряющийся конгруэнтно в открытой системе состав в точке В находится в области гомогенности карбида UC<sub>2</sub>. Ниже показано, что минимальная температура испаряющихся конгруэнтно составов дикарида с учетом образования в газовой фазе UC и UC<sub>2</sub> равна 1971 К.

Кривая 3 пересекает кривую 5 в точке А в области гомогенности карбида UC. В расчетах с учетом образования газообразного карбида UC<sub>2</sub>, приведенных выше, минимальная температура, при которой карбид UC переходит в газовую фазу конгруэнтно, составляет 2159 К. Кривая 4, характеризующая испарение в закрытой системе, по расчетам без учета UC<sub>2</sub> газ пересекает (см. рис. 6.3) кривую 5 в области гомогенности дикарида урана — точка С. Однако при учете образования в газовой фазе карбида UC<sub>2</sub> насыщение газовой фазы углеродом наступает при более низких температурах и, как следует из уравнения (6.28), минимальная температура, при которой по верхней границе C/U в закрытой системе наступает насыщение, равна 2295 К.

Как видно из изложенного, система U—C характеризуется сложными переходами и конгруэнтное испарение кристаллических фаз карбидов урана по оценкам, приведенным выше, начинается лишь при температурах >1970 К.

Для жидкого состояния карбидов урана данные для расчетов отсутствуют. Однако, учитывая существенное различие температур кипения графита и урана и относительно небольшие энергии Гиббса образования карбидов урана, можно заключить, что с повышением температуры конгруэнтный состав U—C смещается в сторону уменьшения концентрации углерода в системе C/U < 1, вплоть до следовых концентраций при температуре кипения урана.

### 3. СИСТЕМА Pu—C

Диаграмма состояния Pu—C приведена на рис. 6.4. В системе Pu—C образуются три карбида плутония PuC, Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> и PuC<sub>2</sub>, которые плавятся по перитектическим реакциям при 1973, 2370 и 2570 К [18]. Температура плавления плутония составляет 913 К [28, 39].

Значения давлений насыщенного пара плутония по данным [28] приведены ниже:

T, К	298—913	913—2000	2000—3000	3000—3563
lg p <sub>Pu</sub>	-17903/T + +5,462	-17240/T + +4,756	-17485/T + +4,878	-18018/T + +5,056

Растворимость углерода в плутонии по данным [18] определяется выражением:

$$\lg [x_C] = -2300/T + 0,5 \quad (973-1223 \text{ К}). \quad (6.33)$$

Для изменения энергии Гиббса образования карбидов плутония из компонентов в стандартных состояниях по данным [26]

$$2\text{Pu}_{\text{ж}} + 3\text{C} = \text{Pu}_2\text{C}_3; \Delta G^\circ = -132\,214 - 16,32T \quad (913-2273 \text{ К}); \quad (6.34)$$

$$\text{Pu}_{\text{ж}} + 2\text{C} = \text{PuC}_2; \Delta G^\circ = -44\,350 - 22,59T \quad (913-2525 \text{ К}). \quad (6.35)$$

Данные об энергии Гиббса образования монокрида плутония отсут-

ствуют, а тепловой эффект для этого карбида, как и для других карбидов плутония, в справочниках [18, 20] приводится с большими различиями от +15 до -50 кДж/моль.

Согласно диаграмме состояния Pu—C при 2023 К сосуществуют три конденсированные фазы Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>—PuC<sub>2</sub>—C. Поскольку a<sub>C</sub> в этой точке равны 1, активности плутония в карбидных системах одинаковы, то  $\Delta G_{2023 \text{ К}}^\circ; \text{Pu}_2\text{C}_3 = 2\Delta G_{2023 \text{ К}}^\circ; \text{PuC}_2$ . С учетом этого соотношения, приняв за основу энергию Гиббса образования Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, откорректировали тепловой эффект образования дикарида плутония. В результате для  $\Delta G^\circ; \text{PuC}_2$  получили уравнение:

$$\Delta G^\circ; \text{PuC}_2 = -36\,900 - 22,59T \quad (913-2525 \text{ К}). \quad (6.36)$$

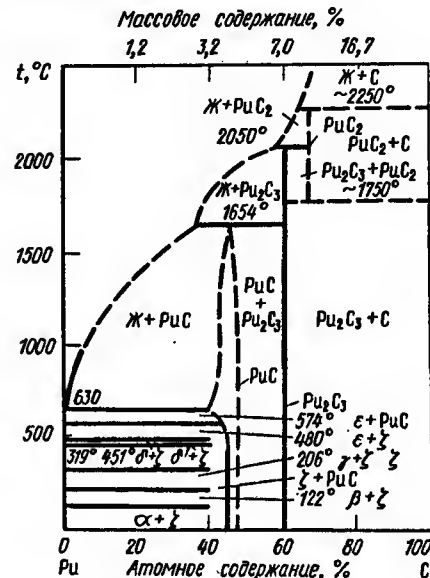


Рис. 6.4. Диаграмма состояния Pu—C

Для монокрида в результате анализа подобия систем U—C и Pu—C получено эмпирическое уравнение энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ; \text{PuC} = -50\,200 - 6,49T \quad (913-2023 \text{ К}). \quad (6.37)$$

Термодинамические константы карбидов плутония, используя уравнения (6.34), (6.36) и (6.37), можно определить по формулам:

$$\lg a_{\text{Pu}} a_{\text{C}} = -2622/T - 0,339 \quad (913-2023 \text{ К}); \quad (6.38)$$

$$\lg a_{\text{Pu}} a_{\text{C}}^2 = -6906/T - 0,852 \quad (913-2370 \text{ К}); \quad (6.39)$$

$$\lg a_{\text{Pu}} a_{\text{C}}^2 = -1927/T - 1,18 \quad (2023-2525 \text{ К}). \quad (6.40)$$

В работах [63, 64] имеются лишь предположения о вероятности образования газообразных соединений плутония с углеродом. По аналогии с торием и ураном, вероятно такими соединениями могут быть PuC и PuC<sub>2</sub>. Энергии атомизации молекул PuC и PuC<sub>2</sub> оцениваем по экстраполяции данных в ряду с торием и ураном:  $D_0, \text{PuC} = 435 \text{ кДж/моль}$ ,  $D_0, \text{PuC}_2 =$

$= 1250$  кДж/моль. Учитывая эти значения по обобщенным уравнениям (5.2) и (5.3) для констант атомизации, получим:

$$\lg K_{\text{PuC}} = -23\,470/T + 5,829; \quad (6.41)$$

$$\lg K_{\text{PuC}_2} = -66\,473/T + 13,823. \quad (6.42)$$

В табл. 6.9 приведены термодинамические константы системы  $\text{Pu}-\text{C}$  и составы газовой фазы в условиях равновесия карбидов  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  до 2023 К и  $\text{PuC}_2$  от 2023 до 2525 К с углеродом.

Для давления пара плутония над системами  $\text{Pu}_2\text{C}_3-\text{C}$  и  $\text{PuC}_2-\text{C}$  по табл. 6.9 получим: над  $\text{Pu}_2\text{C}_3-\text{C}$

$$\lg p_{\text{Pu}} = -20\,693/T + 4,330 \quad (913-2023 \text{ К}); \quad (6.43)$$

над  $\text{PuC}_2-\text{C}$

$$\lg p_{\text{Pu}} = -19\,313/T + 3,648 \quad (2023-2525 \text{ К}). \quad (6.44)$$

ТАБЛИЦА 6.9

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $\text{Pu}-\text{C}$   
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ ФАЗ  $\text{Pu}_2\text{C}_3-\text{C}$  И  $\text{PuC}_2-\text{C}$

Параметры	Температура, К							Данные
	913	1000	1510	1800	2023	2370	2525	
Система Pu—C								
—lgp <sub>Pu</sub>	14,127	12,476	6,732	4,822	3,766	2,510	2,058	[28]
—lga <sub>Pu</sub> a <sub>C</sub>	3,211	2,961	2,087	1,796	1,635	—	—	Уравнение (6.38)
—lga <sub>Pu</sub> a <sub>C</sub> <sup>2</sup>	8,416	7,758	5,456	4,689	4,266	3,766	—	(6.39)
—lga <sub>Pu</sub> a <sub>C</sub> <sup>3</sup>	—	—	—	—	2,133	1,993	1,943	(6.40)
—lgK <sub>PuC</sub>	19,877	17,641	9,818	7,210	5,773	4,074	3,466	(6.41)
—lgK <sub>PuC<sub>2</sub></sub>	59,006	52,670	30,506	23,118	19,046	14,233	12,511	(6.42)
—lgp <sub>C</sub>	32,874	29,293	16,772	12,606	10,313	7,612	6,650	[28]
—lgK <sub>C<sub>2</sub></sub>	28,311	25,297	14,731	11,198	9,248	6,940	6,114	[28]
—lgK <sub>C<sub>3</sub></sub>	62,178	55,606	32,566	24,863	20,609	15,574	13,770	[28]
—lgΣp <sub>C<sub>x</sub></sub>	32,874	29,293	16,705	12,434	9,997	7,036	5,999	[28]
Равновесие Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> —C								
—lga <sub>Pu</sub>	4,208	3,879	2,728	2,345	2,133	1,993	1,943	—
—lgp <sub>Pu</sub>	18,335	16,355	9,460	6,167	5,899	4,503	4,001	—
—lgp <sub>PuC</sub>	31,382	28,007	16,414	11,563	10,439	8,041	7,185	—
—lgp <sub>PuC<sub>2</sub></sub>	25,077	22,271	12,498	8,261	7,469	5,494	4,790	—
—lgΣp	18,335	16,355	9,460	6,164	5,887	4,460	3,932	—
Равновесие PuC <sub>2</sub> —C								
Объемный состав, %:								
Pu	100,00	100,00	99,91	99,20	97,37	90,47	85,23	—
PuC	—	—	—	—	0,003	0,03	0,06	—
PuC <sub>2</sub>	—	—	0,9	0,80	2,62	9,24	13,86	—
ΣC <sub>x</sub>	—	—	—	—	0,008	0,26	0,85	—

Для суммарного давления газовой фазы над  $\text{PuC}_2-\text{C}$  получим:

$$\lg \Sigma p = -19\,893/T + 3,946 \quad (2023-2525 \text{ К}). \quad (6.45)$$

В работе [18] по экспериментальным данным над системой  $\text{PuC}_2-\text{C}$  в интервале 2000—2500 К [64] приводится уравнение

$$\lg \Sigma p = -17\,920/T + 2,799, \quad (6.46)$$

которое удовлетворительно согласуется в указанном интервале температур с расчетным уравнением (6.45).

Результаты расчета равновесия  $\text{PuC}-\text{Pu}_2\text{C}_3$  приведены в табл. 6.10.

В табл. 6.10 для температуры 2370 К приведен состав газовой фазы равновесный над системой  $\text{Pu}_2\text{C}_3-\text{PuC}_2$ . Для давления пара плутония над системой  $\text{PuC}-\text{Pu}_2\text{C}_3$ , по данным табл. 6.10, получим:

$$\lg p_{\text{Pu}} = -18\,202/T + 4,593 \quad (913-2053 \text{ К}). \quad (6.47)$$

ТАБЛИЦА 6.10

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $\text{PuC}-\text{Pu}_2\text{C}_3$

Параметры	Температура, К					
	913	1000	1500	1800	2023	2370
<i>Равновесие <math>\text{PuC}-\text{Pu}_2\text{C}_3</math></i>						
$-\lg a_{\text{C}}$	1,994	1,836	1,282	1,097	0,996	0,220
$-\lg a_{\text{Pu}}$	1,217	1,125	0,85	0,699	0,639	1,553
$-\lg p_{\text{Pu}}$	15,344	14,312	7,537	5,521	4,405	4,063
$-\lg p_{\text{C}}$	34,868	31,129	18,054	13,703	11,309	7,832
$-\lg p_{\text{PuC}}$	30,335	27,800	15,773	12,014	9,941	7,821
$-\lg p_{\text{PuC}_2}$	26,074	23,900	13,139	9,809	7,977	5,494
$-\lg \Sigma p_{\text{C}_x}$	34,868	31,129	18,054	13,700	11,301	7,546
$-\lg \Sigma p$	15,344	14,312	7,537	5,521	4,405	4,047
Объемный состав, %:						
Pu	100,00	100,00	100,00	99,995	99,97	96,38
PuC	—	—	—	—	—	0,02
PuC <sub>2</sub>	—	—	—	0,005	0,03	3,57
$\Sigma \text{C}_x$	—	—	—	—	—	0,03

Уравнение (6.47) существенно отличается от приводимого в работе [18] по экспериментальным данным [65] над  $\text{PuC}$ :

$$\lg p_{\text{Pu}} = -51\,100/T + 22,3 \quad (1773-1838 \text{ К}). \quad (6.48)$$

Наклон кривой по уравнению (6.48) велик и при 2290 К давление плутония над  $\text{PuC}$  достигает 1 атм. В интервале действия этой зависимости отклонения не очень велики и при 1850 К давления пара плутония по уравнениям (6.47) и (6.48) совпадают. Однако для расчетов в более широком интервале температур следует использовать уравнение (6.47), хотя оно получено с использованием эмпирически подобранной энергии Гиббса для образования  $\text{PuC}$  из компонентов в стандартных состояниях. Из табл. 6.10 следует, что над системой  $\text{PuC}-\text{Pu}_2\text{C}_3$  практически единственным компонентом газовой

фазы являются пары плутония и лишь в условиях равновесия фвз  $Pu_2C_3$ — $PuC_2$  появляются в паре молекулы  $PuC_2$ , расчет которых проведен на основе оценки энергии атомизации этих молекул.

## Глава 7

### КАРБИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IVA

Элементы группы IVA образуют прочные монокарбиды, которые находят широкое практическое применение.

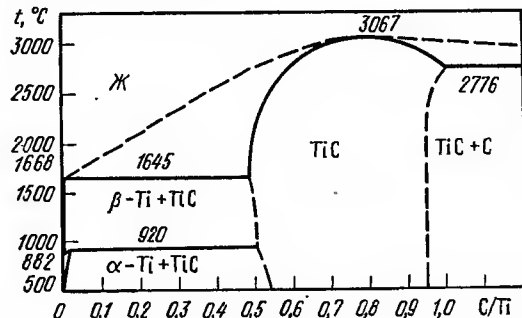


Рис. 7.1. Диаграмма состояния Ti—C [18]

#### 1. СИСТЕМА Ti—C

В системе Ti—C образуется карбид TiC с широкой областью гомогенности. Диаграмма состояния системы приведена на рис. 7.1 [27]. Ниже приведены пределы растворимости углерода [27] в α-Ti и β-Ti [(ат. %)]:

$$\begin{aligned} \lg[C] &= -1800/T + 1,74 \quad (873-1193\text{K}); \\ \lg[C] &= -2100/T + 1,40 \quad (1193-1918\text{K}). \end{aligned} \quad (7.1)$$

Температура превращения α→β под влиянием растворенного углерода в титане повышается от 1155 до 1193 K.

Для ΔG<sup>0</sup> образования TiC из компонентов в стандартных состояниях ниже приведены следующие выражения:

T, K	298—1193	1193—1973	
ΔG <sup>0</sup>	—182840 + 10,08T	—186600 + 13,22T	[27]
ΔG <sup>0</sup>	—184765 + 12,55T	(298—1943 K)	[26]
T, K	298—1155	1155—1950	1950—3213
ΔG <sup>0</sup>	—187360 + 13,43T	—187570 + 14,18T	—207160 + 24,23T [11]
T, K	3213—3550	3550—4000	
ΔG <sup>0</sup>	—122200 — 2,22T	—548190 + 117,78T	[11]

Для расчетов принимаем данные [11]. Давление насыщенного пара титана [28] определяется по формулам:

$$\begin{aligned} \lg p_{Ti}^0 &= -24\,681/T + 7,595 \quad (298-1156\text{K}); \\ \lg p_{Ti}^0 &= -24\,004/T + 7,009 \quad (1156-1944\text{K}); \\ \lg p_{Ti}^0 &= -22\,257/T + 6,111 \quad (1944-3642\text{K}). \end{aligned} \quad (7.2)$$

В газообразном состоянии идентифицированы карбиды TiC, TiC<sub>2</sub> и TiC<sub>3</sub>, энергии атомизации которых соответственно равны 473±60, 1160±14 и 2400±23 кДж/моль. Для констант атомизации по уравнениям (5.2)—(5.4) получим:

$$\lg K_{TiC}^0 = -25\,358/T + 5,913; \quad (7.3)$$

$$\lg K_{TiC_2}^0 = -61\,738/T + 13,609; \quad (7.4)$$

$$\lg K_{TiC_3}^0 = -127\,638/T + 29,140. \quad (7.5)$$

Термодинамические константы системы Ti—C приведены в табл. 7.1, из которой следует, что при температурах до 1944 K практически единственным компонентом газовой фазы является титан, давление пара которого определяется уравнениями:

T, K	1000—1944	1944—2500	2500—3213	3213—4000
lg p <sub>Ti</sub>	—33936/T + 7,820	—33343/T + 7,566	—32851/T + 7,329	—30881/T + 6,716
lg Σp	—33994/T + 7,878	—34614/T + 8,197	—37143/T + 9,208	—39732/T + 10,014
lg p <sub>Ti</sub>	—33600/T + 7,652 [18]			

При повышении температуры в газовой фазе над системой TiC—C повышается концентрация углерода и для отношения {C/Ti} в газовой фазе получим уравнения:

T, K	1000—2500	2500—3213	3213—4000
lg {C/Ti}	—5363/T + 2,187	—8526/T + 3,452	—9472/T + 3,747

Отсюда при температуре кипения системы 3967 K концентрация углерода в равновесной газовой фазе в 24 раза больше концентрации титана. Следовательно, в системе TiC—C расплав будет обогащаться титаном.

Из табл. 7.1 следует, что в интервале 1944—2500 K диссоциация TiC приобретает конгруэнтный характер. Для суммарного состава газовой фазы над системой TiC—C для интервалов 1944—2500 K получим:

$$\lg \{Ti/C\} = 11\,613/T - 4,687. \quad (7.6)$$

При наличии области гомогенности TiC на диаграмме состояния (рис. 7.1) C/Ti = 0,53÷0,95, минимальная температур конгруэнтного испарения карбида титана состава правой границы по уравнению (7.6) равна 2490 K.

Рассмотрим конгруэнтную диссоциацию TiC<sub>y</sub> при 3000 K. Область гомогенности карбида TiC<sub>y</sub> при 3000 K y = 0,6÷1,0; lga<sub>Ti</sub> a<sub>C</sub> = —2,342 [11]. На левой границе области гомогенности x<sub>Ti</sub> ≈ a<sub>Ti</sub> = 0,62, lga<sub>C</sub> = —2,342 + 0,206 = —2,136, на правой a<sub>C</sub> = 1; lga<sub>Ti</sub> = —2,342.

Учитывая, что активности и давления пара титана и углерода в области гомогенности карбида подчиняются закономерности lga<sub>i</sub> = A + By<sup>2</sup>, получим:

$$\lg p_{Ti} = -0,28 - 3,338 y^2; \quad \lg p_C = -7,643 + 3,338 y^2. \quad (7.7)$$

Балансовое уравнение имеет вид:

$$\Sigma p_C = y \Sigma p_{Ti}; \quad p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3} + (1-y)p_{TiC} + (2-y)p_{TiC_2} = y p_{Ti}. \quad (7.8)$$

Учитывая, что основным компонентом, содержащим углерод при 3000 K, является C<sub>3</sub>, для первичной оценки используем уравнение: y p<sub>Ti</sub> ≈ 3 p<sub>C<sub>3</sub></sub>.

Далее учитываем p<sub>Ti</sub> p<sub>C</sub> = 10<sup>−7,923</sup>, p<sub>C<sub>3</sub></sub> = 10<sup>9,3924</sup> · P<sub>C</sub><sup>3</sup>. Отсюда

ТАБЛИЦА 7.1  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ti—C,  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ TiC—C

Параметры	Температура, К								Библиографический источник
	1000	1155	1500	1944	2500	3213	3600	4000	
Система Ti—C									
$-\lg p_{Ti}$	17,054	13,755	8,974	5,338	2,747	0,793	0,0716	—0,520	[28]
$-\lg a_C \cdot a_{Ti}$	9,062	7,773	5,811	4,299	3,064	2,102	1,889	1,004	[11]
$-\lg p_C$	29,293	24,250	16,772	11,065	6,789	3,484	2,245	1,225	[28]
$-\lg K'_C$	25,297	21,048	14,731	9,888	6,240	3,403	2,332	1,442	[28]
$-\lg K'_{C_2}$	55,606	46,340	32,566	22,010	14,046	7,847	5,504	3,556	[28]
$-\lg K'_{C_3}$	75,405	62,479	43,292	28,624	17,617	9,099	5,895	3,278	[28]
$-\lg K'_{C_4}$	104,703	86,889	60,456	40,253	25,085	13,327	8,898	5,221	[28]
$-\lg K'_{TiC}$	19,445	16,042	10,992	7,131	4,230	1,979	1,131	0,427	Расчет по D <sub>0</sub> То же
$-\lg K'_{TiC_2}$	48,129	39,844	27,550	18,149	11,086	5,606	3,540	1,826	
$-\lg K'_{TiC_4}$	98,498	81,369	55,952	36,517	21,915	10,585	6,315	2,770	
Равновесие TiC—C									
$-\lg p_{Ti}$	26,116	21,528	14,785	9,637	5,811	2,895	1,961	1,004	—
$-\lg p_{TiC}$	35,964	29,736	20,565	13,571	8,370	4,400	3,075	1,802	—
$-\lg p_{TiC_2}$	36,573	30,184	20,779	13,618	8,302	4,257	2,911	1,628	—
$-\lg p_{TiC_4}$	45,141	37,158	25,921	17,380	11,050	6,246	4,626	3,134	—
$-\lg p_{C_2}$	33,289	27,475	18,813	12,247	7,337	3,575	2,159	1,007	—
$-\lg p_{C_3}$	32,274	26,449	17,751	11,198	6,320	2,622	1,232	0,118	—
$-\lg p_{C_4}$	41,768	34,548	23,797	15,641	9,537	4,857	3,087	1,661	—
$-\lg p_{C_5}$	41,763	34,388	23,406	15,078	8,858	4,116	2,329	0,903	—
$-\lg \Sigma p$	26,116	21,527	14,780	9,609	5,649	2,352	1,047	—0,081	—
Объемный состав, %:									
Ti	99,93	99,81	98,87	93,68	68,94	28,67	12,19	8,22	—
TiC	—	—	—	0,01	0,19	0,90	0,94	1,28	—
TiC <sub>2</sub>	—	—	—	0,01	0,22	1,25	1,37	1,95	—
TiC <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	0,01	0,03	0,06	—
C	0,07	0,19	1,02	3,50	7,25	7,39	6,34	4,94	—
C <sub>2</sub>	—	—	0,01	0,23	2,05	5,99	7,72	8,16	—
C <sub>3</sub>	—	—	0,11	2,57	21,35	53,76	65,29	63,21	—
C <sub>4</sub>	—	—	—	—	0,01	0,31	0,91	1,81	—
C <sub>5</sub>	—	—	—	—	0,06	1,72	5,22	10,37	—
[Ti/C]	1500	517	72,9	19,34	0,9076	0,1589	0,05784	0,04139	—

$y \cdot 10^{-17,790} \approx p_C^*$  и при  $y=1$   $\lg p_C = -4,448$ . Однако  $y < 1$ , и, учитывая уравнения (7.7) и (7.8), получим  $\lg y + \lg p_{Ti} \approx \lg 3 + 3 \lg p_C + 9,3924$  или  $\lg y - 0,28 - 3,338 y^2 = 0,477 + 9,3924 - 3 \cdot 7,643 + 10,014 y^2$ ;  $y = 0,978$  (без учета  $\lg y$ ). Принимая последовательно  $y$  равным 0,97; 0,98; 0,973 и 0,974, получим следующие данные:

	$y=0,97$		$y=0,98$		$y=0,973$		$y=0,974$	
	$\lg p_i$	$n \cdot 10^5$	$\lg p_i$	$n \cdot 10^5$	$\lg p_i$	$n \cdot 10^5$	$\lg p_i$	$n \cdot 10^5$
Ti	—3,421	37,931	—3,486	32,659	—3,440	36,308	—3,447	35,752
C	—4,502	3,148	—4,437	3,656	—4,4828	3,290	—4,4763	3,340
C <sub>2</sub>	—4,895	1,274	—4,764	1,722	—4,8556	1,394	—4,8426	1,437
C <sub>3</sub>	—4,114	7,691	—3,919	12,050	—4,056	8,790	—4,0365	9,194
C <sub>4</sub>	—6,791	0,016	—6,531	0,029	—6,714	0,019	—6,688	0,021
C <sub>5</sub>	—6,257	0,055	—5,932	0,117	—6,161	0,069	—6,128	0,074
TiC	—5,583	0,261	—5,583	0,261	—5,583	0,261	—5,583	0,261
TiC <sub>2</sub>	—5,455	0,351	—5,390	0,407	—5,436	0,366	—5,429	0,372
$\Sigma$	—3,295	50,727	—3,293	50,901	—3,297	50,497	—3,297	50,451
y	—	0,78	—	1,35	—	0,92	—	0,969

Учет всех компонентов  $i$  газовой фазы дает конгруэнтный состав газовой фазы при  $[C/Ti] = 0,974$ . Отсюда для суммарного давления газовой фазы в интервале 2500—3000 К получим:

$$\lg \Sigma p = -35 280/T + 8,463. \quad (7.9)$$

Расчет состава газовой фазы при 3213 К, которая по данным [11] является температурой плавления TiC, дает, что конгруэнтный состав карбида имеет  $(C/Ti) = 0,9$  и суммарное давление газовой фазы  $\lg \Sigma p = -2,517$ . Это давление получим и по уравнению (7.9). Отсюда следует, что уравнение (7.9) справедливо для конгруэнтной диссоциации кристаллического TiC вплоть до температуры плавления.

Для высокотемпературного состава системы Ti—C выше температуры плавления TiC, диаграмма состояния не установлена. При анализе расплавов системы Ti—C с учетом, что при конгруэнтном испарении суммарное давление газовой фазы минимально для 4200 К  $\lg K_{TiC} = \lg a_{Ti} a_C = -1,437$  [11] по балансовому уравнению

$$y p_{Ti} = p_C + 2 p_{C_2} + 3 p_{C_3} + 4 p_{C_4} + 5 p_{C_5} + (1-y) p_{TiC} + (2-y) p_{TiC_2} + (4-y) p_{TiC_4}, \quad (7.10)$$

получено, что конгруэнтный состав в системе реализуется при  $y = 1,014$ . Параметры газовой фазы приведены ниже:

i	Ti	TiC	TiC <sub>2</sub>	TiC <sub>4</sub>	C	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
$-\lg p_i$	0,263	1,353	1,602	3,873	1,215	1,370	0,924	2,760
i, %	64,71	5,26	2,96	0,02	7,23	5,06	14,12	0,21
i	$\Sigma (C/Ti)$							
$-\lg p_i$	2,430	0,0739	—					
i, %	0,44	100,0	1,014					

Если принять раствор Ti—TiC<sub>y0</sub> или Ti—[C] идеальным, то для активностей и парциальных давлений титана и углерода в расплавах получим следующие уравнения:

$$\lg a_C = -0,403 - \alpha (y_0^2 - y^2); \quad (7.11)$$

$$\lg a_{Ti} = -1,034 + \alpha (y_0^2 - y^2); \quad (7.12)$$

$$\lg p_C = -1,215 - \alpha (y_0^2 - y^2); \quad (7.13)$$

$$\lg p_{Ti} = -0,263 + \alpha (y_0^2 - y^2), \quad (7.14)$$

где  $y_0 = 1,014$ ; коэффициент  $\alpha$  определяли по тепловому эффекту образования TiC<sub>y,ж</sub> из Ti<sub>ж</sub> и C, равному  $-122,687$  кДж/моль  $\alpha = -\Delta H/19,146T$  и при 4200 К  $\alpha = 1,526$ .



Вместе с тем, при  $y=0$   $\lg a_{Ti} = 0$ , отсюда  $\alpha=1,034/y_0^2=1,0056$ .  
Принимая нормированное значение  $\alpha=1,0056$

$$\lg a_{Ti} = -1,034 + 1,0056 (1,014^2 - y^2) = -1,0056 y^2;$$

$$\lg p_{Ti} = -0,771 - 1,0056 y^2; \quad (7.15)$$

$$\lg a_C = -0,403 - 1,034 + 1,0056 y^2 = -1,437 + 1,0056 y^2;$$

$$\lg p_C = -2,249 + 1,0056 y^2. \quad (7.16)$$

Из уравнений (7.15) и (7.16) следует, что при  $a_C=1$   $y=1,195$ , т. е. при  $y > 1,195$  для 4200 К выделяется фаза углерода  $C_{\text{ж}}$ .

При конгруэнтном испарении расплава  $TiC_{1,014}$  суммарное давление составляет 0,84 атм. Для конгруэнтного испарения  $TiC_y$  в интервале 3213—4200 К получим

$$\lg Sp = -33\,414/T + 7,882. \quad (7.17)$$

Температура кипения составит 4239 К.

Для давления пара титана и суммарного давления титансодержащих компонентов газовой фазы при конгруэнтном испарении расплавов  $Ti-C$  получим:

$$\lg p_{Ti} = -32\,731/T + 7,530 \quad (3213-4200 \text{ К}); \quad (7.18)$$

$$\lg Sp = -33\,251/T + 7,706 \quad (3213-4200 \text{ К}). \quad (7.19)$$

В работе [22] указана завышенная температура кипения  $TiC$ .

## 2. СИСТЕМА Zr—C

Фазовая диаграмма системы  $Zr-C$  приведена на рис. 7.2. Карбид  $ZrC$  имеет широкую область гомогенности. Изменение энергии Гиббса при образовании  $ZrC$  из компонентов в стандартных состояниях [26] определяется по уравнению:

$$\Delta G_f^\circ = -196\,648 + 9,207 (298-2125 \text{ К}).$$

В работе [11] приведены таблицы термодинамических констант  $ZrC$  для интервала 0—5000 К. Данные о газообразных соединениях циркония с углеродом неизвестны. Однако в аналогах группы IVA Периодической системы элементов Д. И. Менделеева в титане и гафнии образуются газо-

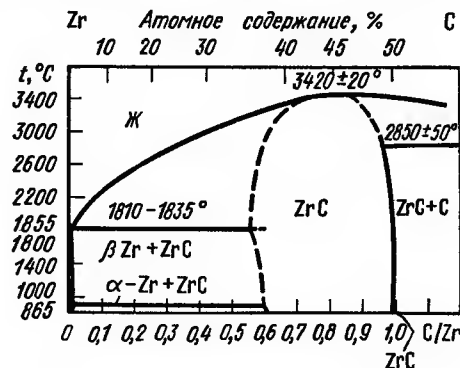


Рис. 7.2. Диаграмма состояния  $Zr-C$

ТАБЛИЦА 7.2  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $Zr-C$  И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $ZrC-C$

Параметры	Температура, К								Библиографический источник	
	1000	1500	2125	2500	3000	3693	4000	4644		5000
Система Zr—C										
$-\lg a_C \cdot a_{Zr}$	10,011	6,515	4,468	3,672	2,937	2,281	2,164	1,987	1,443	[11]
$-\lg p_{Zr}$	23,891	13,558	7,510	5,402	3,426	1,590	0,985	-0,019	-0,461	[28]
$-\lg p_C$	29,293	16,772	9,426	6,789	4,305	1,988	1,225	0,104	-0,371	[28]
$-\lg p_{C_2}$	63,195	36,845	21,404	15,405	10,668	5,859	4,374	2,091	1,814	—
$-\lg K'_{ZrC}$	21,222	12,150	6,814	4,892	3,078	1,376	0,810	-0,134	-0,551	Уравнение (7.20)
Равновесие ZrC—C										
$-\lg p_{Zr}$	33,902	20,073	11,978	9,074	6,363	3,871	3,149	1,968	1,443	—
$-\lg p_{ZrC}$	41,943	24,695	14,590	10,971	7,590	4,484	3,564	2,206	1,623	—
$-\lg p_{C_2}$	33,289	18,813	10,345	7,337	4,499	1,883	1,007	-0,119	-0,579	—
$-\lg p_{C_3}$	32,274	17,751	9,329	6,320	3,522	0,975	0,118	-0,808	-1,161	—
$-\lg p_{C_4}$	41,768	23,797	13,302	9,537	6,002	2,755	1,661	0,494	0,053	—
$-\lg p_{C_5}$	41,763	23,406	12,696	8,858	5,270	2,004	0,903	-0,106	-0,457	—
$-\lg \Sigma p$	29,292	16,725	9,050	6,160	3,410	0,850	-0,0285	-1,006	-1,388	—
Объемный состав, %:										
C	99,88	89,72	42,12	23,51	12,75	7,28	5,58	7,76	9,61	—
C <sub>2</sub>	0,01	0,82	5,08	6,66	8,15	9,28	9,21	12,97	15,52	—
C <sub>3</sub>	0,11	9,41	52,66	69,23	77,34	75,05	71,36	63,36	59,28	—
C <sub>4</sub>	—	—	0,01	0,04	0,26	1,25	2,04	3,16	3,62	—
C <sub>5</sub>	—	—	0,02	0,20	1,38	7,02	11,71	12,58	11,72	—
Zr	0,003	0,05	0,12	0,12	0,11	0,10	0,07	0,11	0,15	—
ZrC	—	—	—	0,002	0,007	0,02	0,03	0,06	0,10	—
$\lg[C/Zr]$	4,61	3,426	3,250	3,161	3,357	3,388	3,521	3,252	3,076	—

образные монокарбиды TiC и HfC, энергии атомизации которых  $473 \pm 60$  и  $544 \pm 60$  кДж/моль. Примем, что  $D_0, \text{ZrC} = 508,5$  кДж/моль, и для константы атомизации молекул ZrC по уравнению (5.2) получим:

$$\lg K'_{\text{ZrC}} = -27\,216/T + 5,994. \quad (7.20)$$

Термодинамические константы системы Zr—C приведены в табл. 7.2.

Как следует из табл. 7.2, над системой ZrC—C в газообразной фазе присутствуют лишь углеродистые компоненты. Концентрация циркония в газовой фазе на три-четыре порядка ниже, чем молекул углерода. Для давления пара циркония и суммарного давления газовой фазы над системой получим:

T, K	1000—2125	2125—3693	3693—5000
$\lg p_{\text{Zr}}$	$-41\,430/T + 7,528$	$-40\,574/T + 7,116$	$-34\,303/T + 5,417$
$\lg \Sigma p$	$-38\,235/T + 8,943$	$-41\,040/T + 10,263$	$-31\,618/T + 7,712$

Рассмотрим далее равновесие Zr—ZrC в первом приближении без учета области гомогенности карбида ZrC. Результаты расчета приведены в табл. 7.3.

Как следует из табл. 7.3 газовая фаза над системой вплоть до температуры кипения системы состоит из паров циркония. Таким образом, карбид ZrC<sub>g</sub> в широком интервале температур испаряется конгруэнтно. Рассмотрим конгруэнтное испарение ZrC без учета области гомогенности. Балансовое уравнение в этом случае получим:

$$p_{\text{Zr}} = p_{\text{C}} + 2p_{\text{C}_2} + 3p_{\text{C}_3} + 4p_{\text{C}_4} + 5p_{\text{C}_5} \quad (7.21)$$

или с учетом констант

$$p_{\text{C}}^2 + \frac{2}{K'_{\text{C}_2}} p_{\text{C}}^3 + \frac{3}{K'_{\text{C}_3}} p_{\text{C}}^4 + \frac{4}{K'_{\text{C}_4}} p_{\text{C}}^5 + \frac{5}{K'_{\text{C}_5}} p_{\text{C}}^6 = K_{\text{ZrC}} p_{\text{C}}^2 p_{\text{Zr}}. \quad (7.22)$$

Результаты расчета конгруэнтного испарения ZrC приведены в табл. 7.4 снова без учета влияния наличия области гомогенности для карбида ZrC.

ТАБЛИЦА 7.3  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ ZrC—Zr

Параметры	Температура, K							
	1000	1500	2125	2500	3000	3693	4000	4644
$-\lg p_{\text{Zr}}^2$	23,891	13,588	7,510	5,402	3,426	1,590	0,985	-0,019
$-\lg p_{\text{C}}$	39,304	23,287	13,824	10,461	7,242	4,269	3,389	2,091
$-\lg p_{\text{ZrC}}$	41,973	24,695	14,590	10,971	7,590	4,484	3,564	2,206
$-\lg p_{\text{C}_2}$	53,311	31,843	19,281	14,681	10,373	6,445	5,335	3,855
$-\lg p_{\text{C}_3}$	62,307	37,296	22,733	17,336	12,333	7,818	6,610	5,153
$-\lg \Sigma p$	23,891	13,588	7,510	5,402	3,426	1,589	0,982	-0,025
Объемный состав, %:								
Zr	100,00	100,00	100,00	100,00	99,97	99,66	99,34	98,63
ZrC	—	—	—	—	0,007	0,13	0,26	0,59
C	—	—	—	—	0,02	0,21	0,39	0,77
C <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	0,005	0,01
$\lg\{\text{Zr/C}\}$	15,412	9,862	6,245	4,942	3,655	2,469	2,180	1,857

ТАБЛИЦА 7.4  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОМ ИСПАРЕНИИ ZrC

Параметры	Температура, K								
	1000	1500	2125	2500	3000	3093	4000	4644	5000
$-\lg p_{\text{C}}$	31,598	18,423	10,707	7,949	5,380	3,021	2,286	1,137	0,626
$-\lg p_{\text{Zr}}$	31,597	18,422	10,697	7,914	5,288	2,838	2,088	0,954	0,446
$-\lg p_{\text{ZrC}}^2$	41,973	24,695	14,590	10,971	7,590	4,484	3,564	2,206	1,623
$-\lg p_{\text{C}_2}$	37,899	22,115	12,907	9,657	6,649	3,948	3,129	1,947	1,415
$-\lg p_{\text{C}_3}$	39,189	22,704	13,172	9,800	6,747	4,073	3,301	2,291	1,830
$-\lg p_{\text{C}_4}$	50,988	30,401	18,426	14,177	10,302	6,885	5,905	4,626	4,041
$-\lg p_{\text{C}_5}$	53,288	31,661	19,101	14,658	10,645	7,167	6,208	5,059	4,528
$-\lg \Sigma p$	31,297	18,121	10,399	7,623	5,011	2,579	1,828	0,684	0,173
Объемный состав, %:									
Zr	50,00	50,05	50,33	51,16	52,84	55,09	54,95	53,76	53,30
C	50,00	49,94	49,18	47,20	42,76	37,18	34,83	35,28	35,21
ZrC	—	—	0,01	0,04	0,26	1,25	1,84	3,01	3,55
C <sub>2</sub>	—	0,01	0,31	0,93	2,30	4,28	5,00	5,46	5,72
C <sub>3</sub>	—	0,003	0,17	0,67	1,84	3,21	3,37	2,47	2,20

Для общего давления газовой фазы и давления пара циркония по данным табл. 7.4 получим:

$$\lg \Sigma p = -39\,474/T + 8,177 \quad (1000-2125 \text{ K});$$

$$\lg \Sigma p = -39\,138/T + 8,019 \quad (2125-3693 \text{ K});$$

$$\lg \Sigma p = -33\,991/T + 6,625 \quad (3693-5000 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Zr}} = -39\,480/T + 7,882 \quad (1000-2125 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Zr}} = -39\,333/T + 7,813 \quad (2125-3693 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Zr}} = -33\,794/T + 6,313 \quad (3693-5000 \text{ K}).$$

Температура кипения карбида циркония по уравнению (7.23) составляет 5130 K.

Рассмотрим влияние области гомогенности на конгруэнтное испарение карбида циркония. При 2000 K  $\lg p_{\text{Zr}}^2 = -8,433$ ;  $\lg p_{\text{C}}^2 = -10,526$ ;  $\lg p_{\text{C}_2}^2 = -11,623$ ;  $\lg p_{\text{C}_3}^2 = -10,573$ .

Для давлений пара одноатомных газов над карбидом циркония в области гомогенности при 2000 K получим:

$$\lg p_{\text{Zr}} = -5,941 - 7,420 y^2;$$

$$\lg p_{\text{C}} = 7,420 y^2 - 17,798. \quad (7.25)$$

Переход карбида циркония в газовую фазу зависит от условий, в которых он осуществляется. В условиях вакуума (открытая система) конгруэнтный переход осуществляется по балансу скоростей (условия испарения с открытой поверхности или, как принято называть, условия Лангмюра). Балансовое уравнение для этого случая имеет вид:

$$y w_{\text{Zr}} = w_{\text{C}} + 2w_{\text{C}_2} + 3w_{\text{C}_3}. \quad (7.26)$$

Учитывая зависимость скоростей испарения от парциальных давлений и молекулярных масс компонентов, получим:

$$y p_{Zr} = \left( \frac{A_{Zr}}{A_C} \right)^{0.5} (p_C + \sqrt{2} p_{C_2} + \sqrt{3} p_{C_3}) \quad (7.28)$$

В условиях равновесного испарения (элемент Кнудсена) балансовое уравнение для конгруэнтного испарения имеет вид:

$$y p_{Zr} = p_C + 2 p_{C_2} + 3 p_{C_3} = \Sigma p_C. \quad (7.29)$$

Из сопоставления уравнений (7.28) и (7.29) можно видеть, что в условиях Лангмюра наблюдается тенденция к некоторому смещению состава в области гомогениости химического соединения в сторону его обогащения компонентом, имеющим большую массу.

Для определения конгруэнтного состава в условиях равновесия газовой фазы с конденсированной для нулевого приближения принимаем упрощенное уравнение (7.29), т. е.  $y p_{Zr} \approx p_C$ . Подставляя данные из уравнений (7.25), получим:  $\lg y = 5,941 - 7,420 y^2 = 7,420 y^2 - 17,798$ . Пренебрегая  $\lg y$ , получим  $y^2 = 0,799$  и  $y = 0,894$ ;  $\lg p_{Zr} = -11,869$ ;  $\lg p_C = -11,869$ ;  $\lg a_C = -1,343$ ;  $\lg p_{C_2} = \lg p_{C_2}^0 + 2 \lg a_C = -14,310$ ;  $\lg p_{C_3} = \lg p_{C_3}^0 + 3 \lg a_C = -14,602$ ;  $\lg \Sigma p_C = -11,863$ .

Поскольку  $\Sigma p_C$  незначительно больше  $p_{Zr}$  при  $y = 0,894$ , то необходимо внести некоторую корректировку для  $y$  в сторону уменьшения его величины. Принимаем  $y = 0,892$  и снова вычисляем  $p_C$ ,  $p_{C_2}$ ,  $p_{C_3}$  и  $p_{Zr}$ :

$$\lg p_C = 7,420 \cdot 0,892^2 - 17,798 = -11,894; \lg a_C = -1,368;$$

$$\lg p_{C_2} = -11,623 - 2 \cdot 1,368 = -14,359;$$

$$\lg p_{C_3} = -10,573 - 3 \cdot 1,368 = -14,677;$$

$$\Sigma p_C = 10^{-13} (12,764 + 0,087 + 0,063) = 10^{-11,889};$$

$$\lg p_{Zr} = -7,420 \cdot 0,892 - 5,941 = -11,845.$$

Подставляя эти данные в уравнение (7.29), получим  $\lg \Sigma p_C = -11,845 - 0,050 = -11,895$ , т. е. вполне удовлетворительное соответствие.

Таким образом, конгруэнтный состав для карбида циркония в условиях равновесия (кнудсеновское испарение) характеризуется величиной  $C/Zr = 0,892$ . Активности углерода и циркония при этом характеризуются величинами  $a_C = 0,043$  и  $a_{Zr} = 3,93 \cdot 10^{-4}$ .

Конгруэнтный состав карбида циркония в условиях испарения с открытой поверхности в вакуум при отсутствии диффузионного торможения рассчитывается с использованием уравнения (7.28), которое для нулевого приближения принимаем в упрощенном виде:

$$w_{Zr} \approx w_C; p_{Zr} \approx \left( \frac{91,22}{12} \right)^{0.5} p_C = 10^{0,44} p_C.$$

По уравнениям (7.26) получим  $y^2 = 0,7693$  и  $y = 0,877$ . Корректировка с учетом  $p_{C_2}$ ,  $p_{C_3}$  по уравнению (7.28) дает  $y = 0,8748$ .

Составы паровой фазы над областью гомогениости карбида циркония при 2000 К приведены в табл. 7.5, в которой представлены также отношения суммарного давления углерода, приведенного к одноатомному газу, к давлению пара циркония и соответствующие отношения потоков  $\{ \Sigma w_C / w_{Zr} \}$ . Как видно из табл. 7.5, конгруэнтный состав по потокам имеет несколько меньшее отношение  $[C/Zr]$ , чем конгруэнтный состав по равновесию. Однако это смещение относительно невелико. Паровая фаза на левой и правой границах области гомогениости карбида циркония изменяется от чистой паровой фазы циркония на левой границе до практически чистой паровой фазы углерода на правой границе области гомогени-

ТАБЛИЦА 7.5

ДАВЛЕНИЯ ПАРА КОМПОНЕНТОВ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
НАД КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ ПРИ 2000 К

Параметры	Значения параметра при разных $y = C/Zr$						
	0,58	0,65	0,75	0,85	0,8748	0,892	0,99
$-\lg p_C$	15,302	14,663	13,624	12,437	12,120	11,894	10,526
$-\lg p_{C_2}$	21,175	19,897	17,819	15,445	14,811	14,359	11,623
$-\lg p_{C_3}$	24,901	22,984	18,867	16,306	15,355	14,677	10,573
$-\lg p_{Zr}$	8,437	9,076	10,115	11,302	11,619	11,845	13,213
$-\lg \Sigma p$	8,437	9,076	10,115	11,271	11,500	11,567	10,229
$-\lg a_C$	4,477	4,137	3,098	1,911	1,594	1,368	0,000
$-\lg a_{Zr}$	0,00	0,639	1,678	2,865	3,182	3,408	4,776
Объемный состав, %:							
C	—	—	0,03	6,83	23,97	47,07	50,52
C <sub>2</sub>	—	—	—	0,007	0,05	0,16	4,04
C <sub>3</sub>	—	—	—	0,001	0,01	0,08	45,34
Zr	100,0	100,0	99,97	93,16	75,97	52,69	0,10
$\{ \Sigma p_C / p_{Zr} \}$	$10^{-6,87}$	$10^{-5,59}$	$10^{-3,51}$	0,073	0,317	0,90	1881
$\{ \Sigma w_C / w_{Zr} \}$	$10^{-6,43}$	$10^{-5,15}$	$10^{-3,07}$	0,201	0,873	2,48	3580

сти. При равновесном конгруэнтном испарении карбида циркония суммарное давление паровой фазы при 2000 К имеет минимум в 22 и 1350 раз меньше чем над графитом и цирконием соответственно. При 3000 К карбид циркония по левой границе при  $y = 0,6$  находится в равновесии с жидким раствором состава  $x_C = 0,23$  и  $x_{Zr} = 0,77$ . Принимаем, что этот раствор является идеальным. На правой границе ( $y = 0,96$ ) карбид находится в равновесии с углеродом и  $a_C = 1$ .

Константа образования карбида при 3000 К  $\lg a_C \cdot a_{Zr} = -2,961$ , откуда для активности углерода на левой границе получим:

$$\lg a_C = \lg a_C \cdot a_{Zr} - \lg a_{Zr} = -2,961 + 0,114 = -2,847.$$

Активность циркония на правой границе области гомогениости карбида циркония равна константе его образования. Аналогично предыдущему для парциальных давлений циркония и углерода при 3000 К получим:

$$\begin{aligned} \lg p_{Zr} &= -1,770 - 5,069 y^2; \\ \lg p_C &= 5,069 y^2 - 8,977. \end{aligned} \quad (7.30)$$

Расчет конгруэнтного состава карбида для открытой системы по уравнению (7.28) и для закрытой системы по уравнению (7.29) проводится методом последовательных приближений. Результаты расчета состава газовой фазы для области гомогениости  $ZrC_y$  при 3000 К приведены в табл. 7.6.

На рис. 7.3 приведены парциальные и суммарные давления газовой фазы над карбидом циркония для области гомогениости при 2000 и 3000 К. Минимум суммарного давления, соответствующий равновесному конгруэнтному переходу, обозначен буквой В. При 3000 К этот минимум соответствует карбиду состава  $C/Zr = 0,833$ . Для открытых систем этот минимум сме-

ТАБЛИЦА 7.6

ДАВЛЕНИЕ ПАРА КОМПОНЕНТОВ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
НАД КАРБИДОМ ЦИРКОНИЯ ПРИ 3000 К

Параметры	Значения параметра при разных $y=C/Zr$						
	0,60	0,70	0,80	0,81	0,8342	0,90	0,96
$-\lg p_C$	7,152	6,493	5,733	5,651	5,450	4,871	4,305
$-\lg p_{C_2}$	10,194	8,876	7,356	7,192	6,790	5,632	4,500
$-\lg p_{C_3}$	12,064	10,087	7,807	7,561	6,958	5,221	3,523
$-\lg p_{Zr}$	3,595	4,254	5,014	5,077	5,297	5,876	6,442
$-\lg \Sigma p$	3,595	4,251	4,937	4,985	5,052	4,636	3,429
$-\lg a_C$	2,847	2,188	1,428	1,346	1,145	0,566	0,00
$-\lg a_{Zr}$	0,114	0,773	1,533	1,615	1,816	2,395	2,961
Объемный состав, %:							
C	0,03	0,57	15,99	21,59	40,01	58,18	12,99
C <sub>2</sub>	—	0,002	0,15	0,62	1,83	10,08	8,29
C <sub>3</sub>	—	—	0,13	0,27	1,24	25,99	78,63
Zr	99,97	99,43	83,73	77,52	56,92	5,75	0,09
$\{\Sigma p_C/p_{Zr}\}$	$10^{-3,56}$	0,0058	0,20	0,305	0,833	27,2	$10^{3,29}$
$\{\Sigma w_C/w_{Zr}\}$	$10^{-3,12}$	0,016	0,54	0,815	2,17	56,3	$10^{3,65}$

щается несколько влево до 0,873 и 0,808 для 2000 и 3000 К соответственно. Вместе с тем, как видно из этих данных, смещение конгруэнтного состава карбида с повышением температуры больше, чем различие между равновесной и открытой системами.

Необходимо отметить очень резкую зависимость состава паровой фазы от соотношения C/Zr в карбиде циркония по уравнениям (7.26) и (7.30). Очень близкое приближение для конгруэнтного состава паровой фазы при переходе карбида циркония из конденсированного состояния в газообразное можно получить и в результате приближенных расчетов, без учета области гомогенности для ZrC (см. табл. 7.4). Аналогично при 5000 К получим:

$$\lg p_{Zr} = 0,461 - 1,904y^2; \lg p_C = -1,533 + 1,904y^2. \quad (7.31)$$

Для конгруэнтного испарения при  $y=0,66$   $\lg a_C = -1,076$ ,  $\lg a_{Zr} = -0,828$ . Параметры газовой фазы приведены ниже.

i	Zr	C	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	ZrC	$\Sigma$
$-\lg p_i$	0,367	0,705	1,573	2,067	1,623	0,164
i, %	62,62	28,76	3,90	1,25	3,47	100,00

Из этих данных следует, что учет области гомогенности карбида ZrC<sub>y</sub> практически не изменяет суммарного давления газовой фазы, однако изменяет отношение C/Zr конгруэнтно испаряющегося состава. Это изменение особенно существенно при высоких температурах. Кроме того учитывая, что при 3000 и 5000 К  $\lg a_C = -4,633 + 5,027y^2$  и  $\lg a_C = -1,162 + 1,904y^2$ , получим, что при  $y$ , равном 0,96 при 3000 К и 0,78 при 5000 К, выделяется фаза углерода.

Результаты приведенного выше анализа системы Zr—C вполне удовлетворительно согласуются с данными [18], существенно их дополняя.

На рис. 7.4 приведены результаты расчетов давлений пара циркония при конгруэнтном испарении ZrC<sub>y</sub> (условия равновесного испарения) (кривая 1') и при испарении с открытой поверхности (условия Лангмюра) (кривая 2'), давления пара циркония над системой ZrC<sub>y</sub>—C (кривая 3') и насыщенного пара циркония (кривая 4'); кривые 1'—3' получены расчетом. Кроме того, на рис. 7.4 приведены экспериментальные данные [66] (точки 1) и [67] (точки 2), полученные методом Кнудсена над системой ZrC<sub>y</sub>—C, данные [67] (точки 3), полученные методом Лангмюра, данные [68], полученные при испарении ZrC<sub>0,97</sub> (точки 4) и ZrC<sub>0,67</sub> (точки 5), и данные [69], полученные методом Лангмюра (точки 7) (6 — расчетные данные).

Из данных, приведенных на рис. 7.4, видна удовлетворительная сходимость экспериментальных данных с расчетными. Полное совпадение данных [66, 67] с кривой 3' для системы ZrC<sub>y</sub>—C. Данные [68] для богатого углеродом карбида вполне удовлетворительно согласуются с результатами конгруэнтного испарения в условиях Кнудсена — кривая 1'. Остальные данные, полученные в условиях испарения в вакуум с открытой поверхности, группируются вблизи кривой 2', рассчитанной для условий Лангмюра. Для конгруэнтного состава карбида циркония в области его гомогенности необходимо заметить, что, по данным [18], этим свойством при 3000 К обладает карбид при  $y=0,88$ . Однако в этом случае изменение ак-

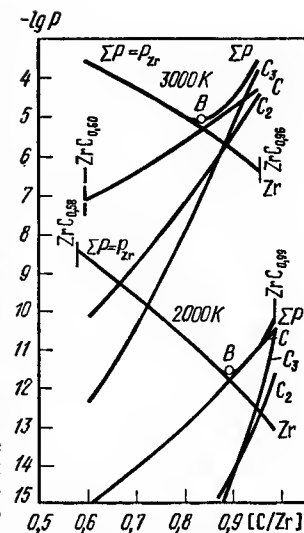


Рис. 7.3. Параметры газовой фазы над карбидом циркония в области гомогенности при 2000 и 3000 К

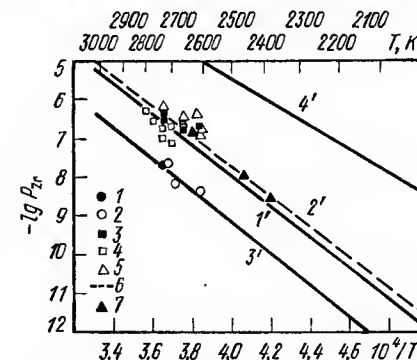


Рис. 7.4. Давление пара циркония над карбидом циркония

тивности компонентов в области гомогенности должно быть описано уравнением вида  $\lg a_{Zr} = A + By^n$ , в котором  $n > 6$ , либо переменным аргументом должно быть выбрано не отношение C/Zr, а другая величина, например избыточная концентрация углерода относительно ее минимального содержания в карбиде циркония  $(C - C_m)/Zr$ . Однако это требует экспериментального исследования, так как данные [18] не являются достаточно надежными. Уравнения же вида (7.12) хорошо описывают активности компонентов в области гомогенности востита, для которого имеются многочис-

ленные надежные экспериментальные данные.

Подробный анализ термической диссоциации химического соединения с широкой областью гомогенности на примере карбида циркония показал, что и для этого класса химических соединений в первом приближении для установления вида диссоциации (конгруэнтной или конденсатной) возможно не учитывать области гомогенности, принимая химическое соединение стехиометрическим. Составы газовой фазы при этом будут близки, как можно видеть из сравнения данных, приведенных в табл. 7.4, с результатами расчета с учетом области гомогенности, приведенными в табл. 7.6.

### 3. СИСТЕМА Hf—C

Диаграмма состояния приведена на рис. 7.5 [7, 27]. Растворимость углерода в гафнии, как и в цирконии, мала [27]. Карбид гафния  $\text{HfC}_{0,94}$  имеет

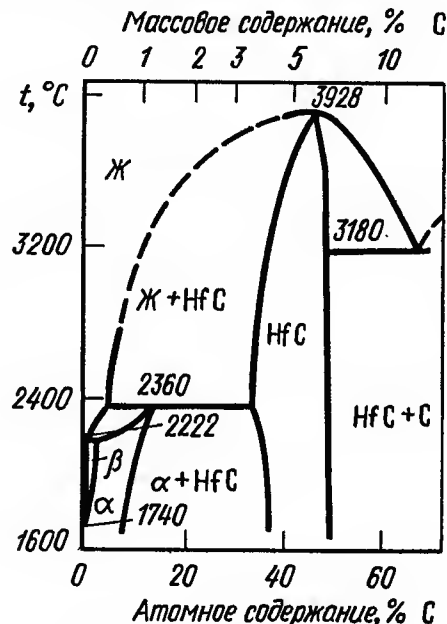


Рис. 7.5. Диаграмма состояния Hf—C

максимальную в системе HfC температуру плавления  $4233 \pm 20 \text{ K}$  [8]. Температура плавления гафния  $2495 \text{ K}$  [11],  $2506 \text{ K}$  [28]. Энергия Гиббса образования карбида HfC из компонентов в стандартных состояниях:

$$\Delta G_f^\circ = -230\,590 + 10,887T \quad (298-2033 \text{ K});$$

$$\Delta G_f^\circ = -245\,346 + 18,12T \quad (2033-2495 \text{ K}) \quad [11]; \quad (7.32)$$

$$\Delta G_f^\circ = -266\,430 + 26,577T \quad (2495-3900 \text{ K}).$$

$$\Delta G_f^\circ = -230\,120 + 7,53T \quad (298-2273 \text{ K}) \quad [26]. \quad (7.33)$$

В газообразном состоянии молекулы HfC с энергией атомизации  $D_0 = 544 \pm 60 \text{ кДж/моль}$ . Отсюда для константы атомизации  $K'_{\text{HfC}}$  получено:

$$\lg K'_{\text{HfC}} = -29\,073/T + 6,074. \quad (7.34)$$

ТАБЛИЦА 7.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Hf—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ HfC—C

Параметры	Температура, K									
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3900	4200	5000	
<b>Система Hf—C</b>										
$-\lg a_{\text{C}} \cdot a_{\text{Hf}}$	11,536	7,500	5,457	4,179	3,245	2,583	2,181	(1,926)	(1,630)	
$-\lg p_{\text{Hf}}$	25,170	14,419	9,070	5,902	3,895	2,477	1,613	1,076	—0,031	
$-\lg p_{\text{C}}$	29,293	16,772	10,526	6,789	4,305	2,539	1,459	0,812	—0,371	
$-\lg p_{\text{C}} \cdot p_{\text{Hf}}$	65,999	38,691	25,053	16,870	11,445	7,599	5,253	(3,814)	(1,228)	
$-\lg K'_{\text{HfC}}$	22,999	13,308	8,463	5,555	3,617	2,223	1,381	0,848	—0,259	
$-\lg p_{\text{C}_2}$	33,289	18,813	11,623	7,337	4,499	2,491	1,271	0,564	—0,579	
$-\lg p_{\text{C}_3}$	32,274	17,751	10,573	6,320	3,522	1,555	0,372	—0,285	—1,161	
$-\lg p_{\text{C}_4}$	41,768	23,797	14,867	9,537	6,002	3,500	1,987	1,148	0,053	
$-\lg p_{\text{C}_5}$	41,763	23,206	14,287	8,858	5,270	2,734	1,228	0,415	—0,457	
<b>Равновесие HfC—C</b>										
$-\lg p_{\text{Hf}}$	36,706	21,919	14,527	10,081	7,140	5,060	3,794	3,002	1,599	
$-\lg p_{\text{HfC}}$	43,000	25,383	16,590	11,315	7,828	5,366	3,872	2,906	1,487	
$-\lg \sum p_{\text{объемный состав, \%}}$	29,293	16,725	10,230	6,162	3,411	1,442	0,235	—0,449	—1,388	
C	99,89	89,76	50,56	23,59	12,76	8,00	5,96	5,48	9,62	
C <sub>2</sub>	0,01	0,82	4,04	6,68	8,16	8,94	9,19	9,70	15,52	
C <sub>3</sub>	0,10	9,42	45,38	69,47	77,42	77,15	72,87	68,54	59,27	
C <sub>4</sub>	—	—	—	0,04	0,26	0,88	1,77	2,53	3,62	
C <sub>5</sub>	—	—	0,01	0,20	1,38	4,99	10,15	13,67	11,72	
Hf	—	—	0,005	0,012	0,019	0,024	0,028	0,036	0,103	
HfC	—	—	—	0,001	0,004	0,012	0,023	0,038	0,133	
$\lg(C/\text{Hf})$	6,42	5,27	4,59	4,30	4,08	3,90	3,774	3,621	3,082	

Термодинамические константы и параметры газовой фазы над системой  $\text{HfC}-\text{C}$  приведены в табл. 7.7.

Концентрация гафния в газовой фазе на три — шесть порядков ниже концентрации углерода. Для давления пара гафния и  $\text{HfC}$  над системой  $\text{HfC}-\text{C}$  получим:

$$\lg p_{\text{Hf}} = -44\,375/T + 7,669 \quad (1000-2500 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Hf}} = -43\,723/T + 7,408 \quad (2500-4200 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Hf}} = -36\,829/T + 5,767 \quad (4200-5000 \text{ K}). \quad (7.35)$$

$$\lg p_{\text{HfC}} = -52\,808/T + 9,808 \quad (1000-2500 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{HfC}} = -51\,567/T + 9,312 \quad (2500-4200 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{HfC}} = -38\,824/T + 6,278 \quad (4200-5000 \text{ K}). \quad (7.36)$$

Значения энергии Гиббса образования карбида гафния при температурах  $>3900 \text{ K}$  получены экстраполяцией. В связи с этим для высокотемпературного интервала рассчитанные параметры требуют уточнения. Результаты расчета газовой фазы над системой  $\text{HfC}-\text{Hf}$  приведены в табл. 7.8.

ТАБЛИЦА 7.8

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ  $\text{HfC}-\text{Hf}$

Параметры	Температура, K							
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3900	4200
$-\lg p_{\text{Hf}}$	25,170	14,419	9,070	5,902	3,895	2,513	1,710	1,076
$-\lg p_{\text{C}}$	40,829	24,272	15,983	10,968	7,550	5,086	3,543	2,738
$-\lg p_{\text{HfC}}$	43,000	25,383	16,590	11,315	7,828	5,366	3,872	2,966
$-\lg p_{\text{C}_2}$	56,361	33,813	22,537	15,695	10,989	7,585	5,439	4,416
$-\lg p_{\text{C}_3}$	66,882	40,251	26,944	18,857	13,257	9,196	6,624	5,493
$-\lg \Sigma p$	25,170	14,914	0,070	5,902	3,895	2,511	1,701	1,061
Объемный состав, %:								
Hf	100,0	100,0	100,0	100,0	99,97	99,59	97,87	96,62
HfC	—	—	—	—	0,01	0,14	0,67	1,24
C	—	—	—	—	0,02	0,27	1,44	2,10
C <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	0,02	0,04
C <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0,003
$\lg \{ \text{Hf/C} \}$	15,656	9,821	6,813	4,905	3,470	2,388	1,661	1,453

Из табл. 7.8 следует, что в условиях равновесия  $\text{HfC}-\text{Hf}$  испаряется только гафний. Следовательно, карбид  $\text{HfC}$  должен испаряться конгруэнтно. По данным табл. 7.8, для жидкого гафния  $a_{\text{Hf}} < 1$ , однако это не вносит существенных коррективов. Так, при  $3500 \text{ K}$   $a_{\text{Hf}} = 0,92$ , а при  $3900 \text{ K}$   $a_{\text{Hf}} \approx 0,8$ .

Конгруэнтную диссоциацию карбида гафния в первом приближении считываем без учета области гомогенности. Такой расчет существенно проще и к тому же дает достаточно близкое согласие с более сложным анализом с учетом области гомогенности карбидов. Результаты расчета приведены в табл. 7.9.

Согласно данным табл. 7.9, давления паров Hf, HfC и суммарное дав-

ление газовой фазы характеризуются приведенными ниже выражениями:

$$T, \text{ K} \quad 1000-2500 \text{ K} \quad 2500-4200 \text{ K} \quad 4200-5000$$

$$\lg p_{\text{Hf}} = -40\,133/T + 7,614 \quad -40\,758/T + 7,872 \quad -33\,968/T + 6,256 \quad (7.37)$$

$$\lg p_{\text{HfC}} = -52\,808/T + 9,808 \quad -51\,567/T + 9,312 \quad -38\,824/T + 6,278 \quad (7.38)$$

$$\lg \Sigma p = -40\,110/T + 7,912 \quad -40\,641/T + 8,124 \quad -34\,230/T + 6,598 \quad (7.39)$$

Температура кипения HfC по уравнению (7.39) равна  $5188 \text{ K}$ . Учет области гомогенности карбида при  $3000 \text{ K}$ ;  $y = 0,6 \div 1,00$ .

$$\lg a_{\text{Hf}} = -0,33 \text{ и } -3,245; \lg a_{\text{C}} = -3,212 \text{ и } 0,00;$$

$$\lg p_{\text{Hf}} = -2,121 - 5,019y^2; \quad (7.40)$$

$$\lg p_{\text{C}} = -9,324 + 5,019y^2. \quad (7.41)$$

При  $3000 \text{ K}$  балансовое уравнение имеет вид:

$$y p_{\text{Hf}} = p_{\text{C}} + 10^{4,411} p_{\text{C}}^2 + 10^{9,869} p_{\text{C}}^3. \quad (7.42)$$

Учитывая первое слагаемое, получим:  $-11,445 + \lg y = -18,648 + 10,038 y^2$ ;  $y \approx 0,847$ , учитывая  $\lg y$ , получим  $y = 0,843$ ,  $\lg p_{\text{C}} = -5,759$ . Действительный состав газовой фазы находим с учетом в газовой фазе  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ , решая совместно уравнения (7.40), (7.41) и (7.42):

i	Hf	C	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	HfC	$\Sigma$	{C/Hf}
$-\lg p_i$	5,670	5,775	7,439	7,934	7,828	5,411	
i, %	55,11	43,27	0,94	0,30	0,38	100,00	0,84

При  $4000 \text{ K}$  при  $y = 0,75 \div 1,00$  для  $p_{\text{Hf}}$  и  $p_{\text{C}}$  получим:

$$\lg p_{\text{Hf}} = 1,043 - 4,56 y^2; \lg p_{\text{C}} = -5,785 + 4,56 y^2. \quad (7.43)$$

Совместно решая балансовое уравнение и уравнения (7.43), получим:

i	Hf	C	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	HfC	$\Sigma$	{C/Hf}
$-\lg p_i$	2,275	2,467	3,491	3,844	3,548	2,024	0,853
i, %	56,06	36,03	3,41	1,51	2,99	100,0	—

При  $5000 \text{ K}$  отсутствуют реперные точки для выбора функций парциальных давлений гафния и углерода. Если принять, что фаза углерода выделяется при  $y = 1$ , то получим:

$$\lg p_{\text{Hf}} = 0,031 - 1,630 y^2; \lg p_{\text{C}} = -1,259 + 1,630 y^2. \quad (7.44)$$

Если принять, что фаза углерода выделяется при  $y = 2$ , то  $\lg p_{\text{Hf}} = 0,031 - 0,408 y^2$ ;  $\lg p_{\text{C}} = -1,259 + 0,408 y^2$ . (7.45)

Для этих двух вариантов получим (первый вариант — числитель, второй — знаменатель):

i	Hf	C	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	HfC	$\Sigma$	{C/Hf}
$-\lg p_i$	0,398	0,830	1,823	2,442	1,487	0,222	0,512
	0,578	0,650	1,463	1,902	1,487	0,246	1,22
i, %	66,76	24,69	2,51	0,60	5,44	100,0	
	46,55	39,44	6,07	2,21	5,74	100,0	

Второй вариант, по-видимому, более вероятен. Суммарное давление газовой фазы по второму варианту несколько ниже, чем по первому, и совпадает с расчетными данными без учета области гомогенности. Однако обе модели являются грубыми и требуют уточнения.

[illegible]

## Глава 8

## КАРБИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VA

Элементы группы Va образуют тугоплавкие карбиды вида  $Me_2C$  и  $MeC$  с областями гомогенности.

## 1. СИСТЕМА V—C

В конденсированном состоянии образуются карбиды  $V_2C_x$  и  $VC_x$ . Фазовая диаграмма состояния  $V-VC$  приведена на рис. 8.1. В газообразном состоянии установлены карбиды  $VC$ ,  $VC_2$  и  $VC_4$  с энергиями атомизации  $464 \pm 60$ ,  $1165$  и  $2383$  кДж/моль соответственно. Для констант атомизации газообразных карбидов ванадия по уравнениям (1.35), (1.37) и (1.39) получим:

$$\lg K'_{\text{VC}} = -24\,900/T + 5,894; \quad (8.1)$$

$$\lg K'_{VC_2} = -62\,000/T + 13,602; \quad (8.2)$$

$$\lg K'_{VC} = -126\,600/T + 29,105. \quad (8.3)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании карбидов из компонентов в стандартных состояниях [26]:

$$2V + C = V_2C; \Delta G^\circ_T = -146\,440 + 3,35 T \text{ (298—1973 K)};$$

$$V + C = VC; \Delta G_T^\circ = -102\,090 + 9,58 T \text{ (298—2273 K)}.$$

Учитывая плавление ванадия для высокотемпературного интервала  $\Delta G^\circ$ , получим:

$$\text{V}_2\text{C}; \Delta G^\circ_T = -192\,460 + 24,10T \text{ (2220—2438 K)};$$

$$\text{VC}; \Delta G_T^\circ = -125\,100 + 19,96\,T \text{ (2220--3000 K)};$$

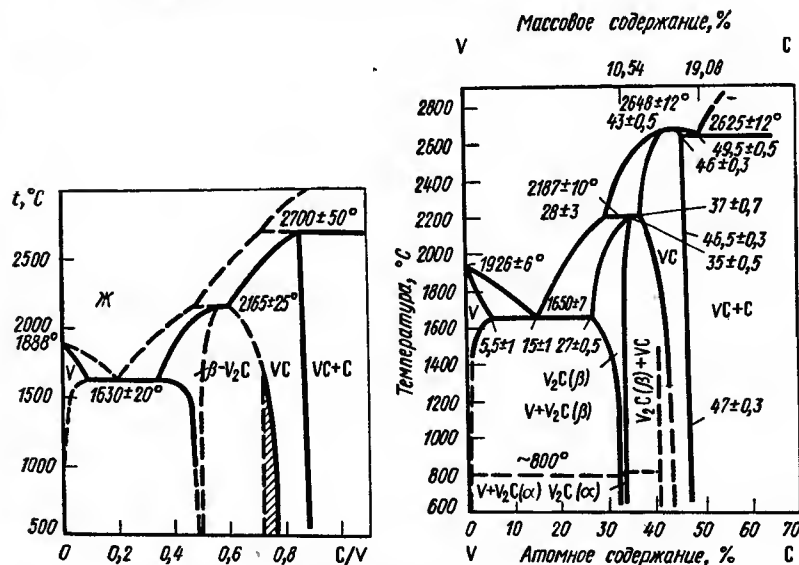


Рис. 8.1 Диаграмма состояния V—C



Термодинамические константы системы V—C и газовая фаза над системой VC—C приведены в табл. 8.1. Газовая фаза, как следует из табл. 8.1, в основном содержит пары ванадия. Углеродные компоненты в заметном количестве появляются лишь при температурах, близких плавлению карбида VC. Однако при температуре плавления карбида отношение  $\{C/V\}$  в газовой фазе равно 0,43. Учитывая отношение молекулярных масс компонентов  $(50,94/12)^{1/2} (2,67)^{0,5} = 10^{0,10}$  для соотношения скоростей испарения углерода и ванадия в условиях Лагмюра, получим  $\Sigma w_C / \Sigma w_V = 10^{-0,266} = 0,54$ . Из результатов этого расчета следует, что конгруэнтное испарение в системе V—C возможно только при температурах выше 3000 К, т. е. из расплавов системы V—C. Для суммарного давления газовой фазы и основных компонентов над системой VC—C получим:

$$T, K \quad 1000-2220 \quad 2220-2973$$

$$\lg \Sigma p \quad -32\,079/T+8,206 \quad -31\,773/T+8,068 \quad (8.4)$$

$$\lg p_V \quad -32\,070/T+8,197 \quad -31\,186/T+7,799 \quad (8.5)$$

$$\lg p_{VC_2} \quad -45\,102/T+11,041 \quad -43\,843/T+10,474 \quad (8.6)$$

$$\lg p_{VC} \quad -44\,686/T+10,526 \quad -43\,615/T+10,043 \quad (8.7)$$

Температура кипения системы по экстраполяции уравнения (8.4) составляет 3938 К. Однако, учитывая плавление карбида и изменение характера диссоциации на конгруэнтный, можно заключить, что карбидный расплав ( $VC_u$ ) может иметь несколько более высокую температуру кипения.

В условиях равновесия системы  $V_2C-VC$  основным компонентом газовой фазы будут пары ванадия, для которых получены следующие уравнения:

$$T, K \quad 1000-2220 \quad 2220-2438$$

$$\lg p_V \quad -29\,091/T+7,408 \quad -28\,825/T+7,288 \quad (8.8)$$

По экспериментальным данным [70], давление пара ванадия для 2482—2513 К получено:  $\lg p_V = -30\,700/T+7,63$ .

В работе [18] по данным [19] приведено уравнение:

$$\lg p_V = -31\,210/T+7,56. \quad (8.9)$$

Сопоставляя эти данные с результатами расчета по уравнению (8.5) для 2500 К, можно установить, что наилучшее согласие наблюдается по абсолютной величине с данными [70], а по тепловому эффекту с данными [19].

## 2. СИСТЕМА Nb—C

Ниобий образует два карбида в конденсированном состоянии  $Nb_2C$  с областью гомогенности в сторону ниобия и  $NbC$  с широкой областью гомогенности (от 0,70 до 0,99 C/Nb). Температуры плавления  $Nb_2C$  и  $NbC$  3350 и 3873 К соответственно. Фазовая диаграмма системы Nb—C приведена на рис. 8.2 [6]. Данные о газообразных карбидах отсутствуют. Стандартные энергии Гиббса образования карбидов ниобия по данным [26]:

$$Nb_2C; \Delta G_f^\circ = -193\,720 + 11,72 T \quad (298-1773 K);$$

$$NbC; \Delta G_f^\circ = -136\,900 + 2,43 T \quad (298-1773 K).$$

Таблицы термодинамических констант для  $Nb_2C$  0—3363 К и  $NbC$  0—6000 К приведены в работе [11].

$$Nb_2C; \Delta G_f^\circ = -193\,890 + 10,42 T \quad (298-2741 K);$$

ТАБЛИЦА 8.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ V—C  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ VC—C

Параметры	Температура, К							Библиографический источник
	1000	1500	2000	2220	2438	2973	3000	3600
<b>Система V—C</b>								
$-\lg p_V$	19,041	10,087	5,652	4,348	3,308	1,536	1,463	0,135
$-\lg p_C$	29,293	16,772	10,526	8,676	7,173	4,417	4,305	2,245
$-\lg \Sigma p_C$	29,292	16,647	9,940	7,871	6,189	3,107	2,980	0,3383
$-\lg p_V \cdot a_C$	7,474	4,924	3,649	3,269	2,865	—	—	—
$-\lg p_V \cdot a_C$	4,832	3,054	2,166	1,901	1,638	1,155	1,135	—
$-\lg K'_{VC}$	19,006	10,706	6,556	5,322	4,319	2,481	2,406	1,023
$-\lg K'_{VC_2}$	48,398	27,731	17,398	14,326	11,829	7,252	7,065	3,620
$-\lg K'_{VC_2}$	97,495	55,295	34,195	27,922	22,823	13,478	13,095	6,062
<b>Равновесие VC—C</b>								
$-\lg p_V$	23,873	13,141	7,818	6,249	4,946	2,691	2,598	—
$-\lg p_{VC}$	34,160	19,207	11,788	9,603	7,800	4,627	4,497	—
$-\lg p_{VC_2}$	34,061	18,954	11,472	9,275	7,463	4,273	4,143	—
$-\lg p_{VC_2}$	43,550	24,934	15,727	13,031	10,815	6,881	6,705	—
$-\lg \Sigma p_C$	29,293	16,725	10,230	8,202	6,554	3,534	3,411	—
$-\lg \Sigma p$	23,873	13,141	7,816	6,244	4,934	2,619	2,521	—
Объемный состав, %:								
V	100,0	99,97	99,58	98,76	97,17	84,65	83,69	—
$\Sigma C_2^*$	—	0,03	0,39	1,10	2,40	12,15	12,87	—
VC	—	—	0,01	0,04	0,14	0,98	1,06	—
$VC_2$	—	—	0,02	0,10	0,29	2,22	2,39	—
$-\lg \{C/V\}$	5,72	3,500	2,092	1,590	1,192	0,365	0,332	—

$$\Delta G_f^\circ = -238\,280 + 26,61\,T \quad (2741-3363\text{ K});$$

$$\text{NbC}; \Delta G_f^\circ = -139\,160 + 1,59\,T \quad (298-2741\text{ K});$$

$$\Delta G_f^\circ = -155\,660 + 7,66\,T \quad (2741-3753\text{ K});$$

$$\Delta G_f^\circ = -50\,600 - 20,33\,T \quad (3753-5000\text{ K}).$$

Термодинамические константы системы Nb—C и параметры газовой фазы над системой NbC—C приведены в табл. 8.2. Для равновесия NbC—C получены следующие данные:

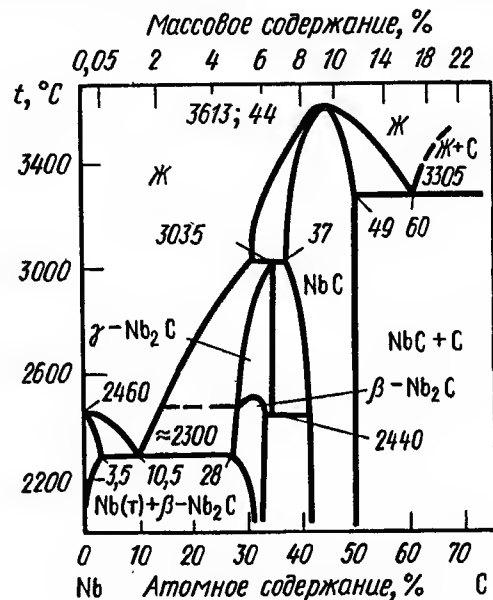


Рис. 8.2. Диаграмма состояния Nb—C

$T, \text{ K}$	1000—2741	2741—3753	3753—4000	
$\lg \Sigma p$	$-38\,690/T + 9,397$	$-41\,372/T + 10,376$	$-41\,119/T + 10,308$	(8.10)
$\lg p_{\text{Nb}}$	$-44\,788/T + 7,830$	$-43\,313/T + 7,292$	$-37\,259/T + 5,679^*$	(8.11)

В работе [18] приведено уравнение  $\lg p_{\text{Nb}} = -45\,420/T + 8,154$ , совпадающее с уравнением (8.11) при температурах  $\sim 2000\text{ K}$ . Для равновесия карбидов  $\text{Nb}_2\text{C}—\text{NbC}$  получены следующие уравнения:

$T, \text{ K}$	1000—2741	2741—3753	
$\lg \Sigma p$	$-40\,617/T + 8,338$	$-39\,684/T + 7,998$	(8.12)

$\lg p_{\text{Nb}}$	$-40\,555/T + 8,267$	$-39\,502/T + 7,882$	(8.13)
---------------------	----------------------	----------------------	--------

$\lg \{\text{Nb/C}\}$	$1178/T + 0,495$	$1647/T + 0,324$	(8.14)
-----------------------	------------------	------------------	--------

Из табл. 8.2 следует, что система NbC—C испаряет преимущественно углерод, в то время как система  $\text{Nb}_2\text{C}—\text{NbC}$  преимущественно ниобий.

\* Для интервала 3753—5000 K.

ТАБЛИЦА 8.2  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Nb—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ NbC—C И Nb<sub>2</sub>C—NbC

Параметры	Температура, K									
	1000	1500	2000	2500	2741	3000	3753	4000	5000	
<b>Система Nb—C</b>										
$-\lg p_{\text{Nb}}$	29,858	17,264	10,992	7,251	5,944	4,828	2,483	1,910	0,182	
$-\lg p_{\text{C}}$	29,293	16,772	10,526	6,789	5,477	4,305	1,828	1,225	—0,371	
$-\lg a_{\text{Nb}} \cdot a_{\text{C}}$	9,528	7,165	4,492	3,497	3,151	2,755	1,926	—	—	
$-\lg a_{\text{Nb}} \cdot a_{\text{C}}$	7,098	4,703	3,516	2,811	2,566	2,306	1,766	1,718	1,591	
$-\lg p_{\text{C}} \cdot p_{\text{Nb}}$	66,249	38,739	25,034	16,851	13,987	11,439	6,077	4,853	1,402	
<b>Равновесие NbC—C</b>										
$-\lg p_{\text{Nb}}$	36,958	21,957	14,508	10,062	8,510	7,134	4,249	3,628	1,773	
$-\lg p_{\text{C}}$	29,293	16,725	10,230	6,162	4,718	3,411	0,648	—0,028	—1,387	
$-\lg \Sigma p$	29,293	16,725	10,230	6,162	4,718	3,411	0,648	—0,028	—1,387	
Объемный состав, %:										
Nb	—	—	0,005	0,01	0,016	0,019	0,025	0,023	0,069	
$\lg \{\text{C/Nb}\}$	7,665	4,950	4,568	4,292	4,210	4,154	4,07	4,140	3,627	
<b>Равновесие Nb<sub>2</sub>C—NbC</b>										
$-\lg a_{\text{Nb}}$	2,430	1,462	0,976	0,686	0,585	0,449	0,160	—	—	
$-\lg a_{\text{C}}$	4,668	3,241	2,540	2,125	1,981	1,857	1,606	—	—	
$-\lg p_{\text{Nb}}$	32,288	18,726	11,968	7,939	6,529	5,277	2,643	—	—	
$-\lg p_{\text{C}}$	33,961	20,013	13,066	8,914	7,458	6,102	3,434	—	—	
$-\lg p_{\text{C}_2}$	42,625	25,295	16,703	11,587	9,787	8,213	4,914	—	—	
$-\lg \Sigma p$	32,279	18,704	11,935	7,895	6,480	5,216	2,576	—	—	
Объемный состав, %:										
Nb	97,92	95,09	92,61	90,40	89,42	86,90	85,68	—	—	
C	2,08	4,91	7,39	9,58	10,53	13,00	13,86	—	—	
C <sub>2</sub>	—	—	—	0,02	0,05	0,10	0,46	—	—	
$\{\text{Nb/C}\}$	47,10	19,36	12,53	9,40	8,41	6,58	5,80	—	—	

ТАБЛИЦА 8.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД КАРБИДОМ NbC

Параметры	Температура, К								
	1000	1500	2000	2500	2741	3000	3753	4000	5000
$-\lg p_C$	33,125	19,370	12,518	8,429	7,002	5,735	3,088	2,483	0,764
$-\lg p_{Nb}$	33,124	19,369	12,516	8,422	6,985	5,704	2,989	2,370	0,638
$-\lg p_{C_2}$	40,953	24,009	15,607	10,617	8,875	7,359	4,218	3,523	1,691
$-\lg p_C$	43,767	25,545	16,549	11,240	9,430	7,812	4,572	3,892	2,244
$-\lg p_{C_4}$	57,096	34,189	22,835	16,097	13,777	11,722	7,563	6,693	4,593
$-\lg p_{C_5}$	60,923	36,396	24,247	17,058	14,599	12,42	8,068	7,193	5,218
$-\lg \Sigma p$	32,824	19,068	12,216	8,123	6,689	5,412	2,715	2,098	0,368
Объемный состав, %:									
Nb	50,00	50,0	50,03	50,20	50,55	50,99	53,15	53,44	53,72
C	50,0	50,0	49,92	49,40	48,61	47,48	42,32	41,20	40,19
C <sub>2</sub>	—	—	0,04	0,32	0,65	1,13	3,14	3,76	4,75
C <sub>3</sub>	—	—	0,01	0,08	0,19	0,40	1,39	1,60	1,33

Следовательно, монокарбид ниобия испаряется конгруэнтно. В качестве первого приближения рассмотрим диссоциацию монокарбида без учета области гомогенности, т. е. по балансовому уравнению:

$$p_{Nb} = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3}. \quad (8.15)$$

Результаты расчета конгруэнтного испарения NbC приведены в табл. 8.3.

Из табл. 8.3 получим следующие уравнения для суммарного давления и давления пара ниобия:

$$\begin{aligned} T, K & \quad 1000-2741 & \quad 2741-3753 & \quad 3753-5000 \\ \lg \Sigma p & -41 \, 146/T + 8,322 & -40 \, 396/T + 8,049 & -35 \, 320/T + 6,696 \end{aligned} \quad (8.16)$$

$$\lg p_{Nb} = -41 \, 146/T + 8,022 \quad -40 \, 619/T + 7,834 \quad -35 \, 378/T + 6,438 \quad (8.17)$$

Температура кипения NbC по уравнению (8.16) 5275 К.

Рассмотрим влияние области гомогенности монокарбида ниобия на конгруэнтный состав карбида, например при 3000 К. По фазовой диаграмме при 3000 К  $y = 0,67 \div 0,99$ . На границах области гомогенности  $\lg a_{Nb}$  равен  $-0,449$  и  $-2,306$ ;  $\lg a_C$  равен  $-1,857$  и  $0$ .

Уравнения для давлений пара ниобия и атомарного углерода в области гомогенности имеют вид:

$$\lg p_{Nb} = -3,708 - 3,496 y^2; \quad \lg p_C = -7,731 + 3,496 y^2. \quad (8.18)$$

Принимая в первом приближении  $p_C \approx p_{Nb}$ , получим  $y \approx 0,76$ . Учитывая в газовой фазе  $p_{C_2}$ ,  $p_{C_3}$  и  $p_{Nb} = p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3}$ , методом последовательных приближений определяем  $p_C$  и состав газовой фазы:

i	Nb	C	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	$\Sigma$	y
$-\lg p_i$	5,643	5,796	7,481	7,995	5,407	—
i, %	58,07	40,83	0,84	0,26	100,0	0,745

Сравнение этих данных с данными табл. 8.3 показывает, что учет области гомогенности монокарбида ниобия смещает конгруэнтный состав.

Однако давление пара ниобия при этом увеличивается лишь на 13% ( $\lg p'_{Nb}/p_{Nb} = 0,06$ ). Суммарное давление газовой фазы остается практически таким же. Поскольку расчеты с учетом областей гомогенности существенно сложнее, в большинстве случаев можно ограничиться анализом диссоциации стехиометрических соединений. Однако в случае получения химических соединений заданной стехиометрии расчет параметров газовой фазы в области гомогенности необходим.

На рис. 8.3 приведены данные о давлениях пара ниобия для насыщенного пара (I), равновесного над системой NbC—C (II) и при конгруэнтном испарении стехиометрического монокарбида (III) в сопоставлении с экспериментальными данными [71, 72], полученными методом Лангмюра (точки 1, 2). Данные для конгруэнтно испаряющихся составов при 2900 (точка 3) и 3130 К (точка 4), полученные в работе [18], несколько выше других данных. Состав конгруэнтных карбидов NbC<sub>0,747</sub> (3) и NbC<sub>0,735</sub> (4) очень близок к полученному выше расчетом NbC<sub>0,745</sub>.

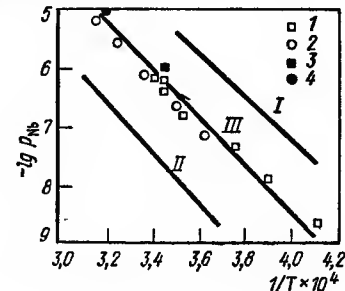


Рис. 8.3. Давления пара ниобия:

I — насыщенный пар ниобия; II — давление пара ниобия над системой NbC—C; III — давление пара ниобия при конгруэнтном испарении карбида ниобия NbC; экспериментальные данные при испарении карбида ниобия: 1 — □ метод Лангмюра [71]; 2 ○ — по [72]; 3 — над NbC<sub>0,747</sub> при 2890 К; 4 — над NbC<sub>0,735</sub> при 3125 К [18]

### 3. СИСТЕМА Ta—C

Фазовая диаграмма системы Ta—C подобна диаграммам систем V—C и Nb—C и представлена на рис. 8.4. Температуры плавления Ta<sub>2</sub>C и TaC составляют 3600 и 4258 К. Оба карбида имеют области гомогенности. Растворимость углерода в тантале [27] определяется следующими выражениями, % (ат.):

$$\lg [C] = -7900/T + 3,82 \quad (1773-2123 \text{ К}); \quad (8.19)$$

$$\lg [C] = -5520/T + 2,67 \quad (2123-3116 \text{ К}).$$

Для стандартной энергии Гиббса при образовании Ta<sub>2</sub>C и TaC получены следующие уравнения:

$$\text{Ta}_2\text{C}; \quad \Delta G_f^\circ = -126 \, 360 - 38,74 T \quad (1773-2273 \text{ К}) \quad [27];$$

$$\Delta G_f^\circ = -200 \, 830 + 2,09 T \quad (298-1973 \text{ К}) \quad [26];$$

$$\Delta G_f^\circ = -196 \, 430 + 3,60 T \quad (298-2500 \text{ К}) \quad [11];$$

$$\Delta G_f^\circ = -185 \, 510 - 0,37 T \quad (2500-3270 \text{ К}) \quad [11];$$

$$\Delta G_f^\circ = -241 \, 070 + 16,32 T \quad (3270-3773 \text{ К}) \quad [11];$$

$$\Delta G_f^\circ = -80 \, 400 - 23,0 T \quad (3773-5700 \text{ К}) \quad \text{Оценка};$$

$$\text{TaC}; \quad \Delta G_f^\circ = -142 \, 260 + 1,21 T \quad (298-1973 \text{ К}) \quad [26];$$

$$\Delta G_f^\circ = -142 \, 860 - 1,55 T \quad (298-2500 \text{ К}) \quad [11];$$

$$\Delta G_f^\circ = -127 \, 490 - 7,70 T \quad (2500-3270 \text{ К}) \quad [11];$$

$$\Delta G_f^\circ = -140 \, 010 - 4,06 T \quad (3270-4273 \text{ К}) \quad [11];$$



$$\lg \Sigma p = -41\,836/T + 7,728 \quad -40\,274/T + 7,250 \quad (8.24)$$

$$\lg p_C = -41\,666/T + 7,553 \quad -38\,338/T + 6,535 \quad (8.25)$$

Из уравнений (8.22) — (8.25) следует, что в интервале 1000—4273 К наиболее стабильным карбидом является  $Ta_2C$ , поскольку  $\{C/Ta\} > 1$ . Однако экстраполяция уравнения (8.22) на более высокие температуры показывает, что отношение  $\{C/Ta\}$  может быть  $< 0,5$ . Рассмотрим конгруэнтную диссоциацию карбида  $Ta_2C$  без учета области гомогенности, используя балансовое уравнение  $p_{Ta} = 2p_C + 4p_{C_2} + 6p_{C_3}$  и константу  $K = p_{Ta}^2 p_C = a_{Ta}^2 a_C p_{Ta}^2 p_C^0$ . Совместное решение дает:

$$K^{0,5} = 2p_C^5 + \frac{4}{K'_{C_2}} p_C^5 + \frac{6}{K'_{C_3}} p_C^5. \quad (8.26)$$

Результаты расчета приведены в табл. 8.5.

Для газовой фазы получены следующие уравнения:

$$T, K \quad 1000-3270 \quad 3270-3773 \quad 3773-5700$$

$$\lg \Sigma p = -43\,066/T + 7,923 \quad -47\,389/T + 9,245 \quad -36\,294/T + 6,304 \quad (8.27)$$

$$\lg p_{Ta} = -43\,067/T + 7,748 \quad -47\,413/T + 9,077 \quad -36\,322/T + 6,138 \quad (8.28)$$

$$\lg a_{Ta} = -2235/T + 0,403 \quad -5028/T + 1,257 \quad 525/T - 0,215 \quad (8.29)$$

$$\lg a_C = -5602/T - 0,725 \quad -10\,081/T + 0,645 \quad -3728/T - 1,039 \quad (8.30)$$

Температура кипения  $Ta_2C$  по уравнению (8.27) составляет 5737 К (на 40 К ниже температуры кипения тантала). Суммарные давления газовой фазы при конгруэнтном испарении  $Ta_2C$  при температурах выше температуры плавления  $Ta_2C$  3270 К выше давлений насыщенного пара тантала. Отсюда следует, что конгруэнтное испарение  $Ta_2C$  имеет место лишь при температурах ниже 3270 К. Верхний предел температуры для конгруэнтного испарения  $Ta_2C$  оценим, сопоставляя суммарное давление газовой фазы по уравнению (8.27) для интервала 3270—3773 К с давлением насыщенного пара тантала для того же интервала температуры по данным [28]:

$$\lg p_{Ta}^0 = -38\,855/T + 6,734 \quad (3300-3700\,K).$$

При совместном решении этих уравнений получим  $p_{Ta}^0 = \Sigma p_{Ta_2C}$  при 3400 К.

Таким образом, в системе  $Ta-C$  наиболее термодинамически стабильным химическим соединением является карбид  $Ta_2C$  в кристаллическом состоянии.

В открытых системах в вакууме или в условиях равенства потоков при конгруэнтном испарении необходимо учитывать баланс потоков. В данном

$$\text{случае } w_{Ta} = 2w_C \text{ или } p_{Ta}/p_C = 2 \sqrt{\frac{180,85}{12}} = 10^{0,890}.$$

Состав газовой фазы в этом случае вычисляется при помощи уравнения:  $p_{Ta} p_C^{0,5} = K^{0,5}$ ,  $p_C^{1,5} = K^{0,5} \cdot 10^{-0,89}$ . Отсюда получим

$$\lg a_{Ta} = \frac{1}{3} \lg K + 0,297 - \lg p_{Ta}^0. \quad (8.31)$$

Активности тантала, рассчитанные по уравнению (8.31), приведены ниже:

T, K	1000	2000	2500	3000	3270
$-\lg a_{Ta}$	1,637	0,482	0,290	0,135	0,086

Эти значения остаются в области карбида  $Ta_2C$  с существенным смещением в сторону повышения концентрации тантала. Согласно этим данным, конгруэнтное испарение возможно до 3740 К. При более высоких тем-

ТАБЛИЦА 8.5

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОМ ИСПАРЕНИИ КАРБИДА  $Ta_2C$

Параметры	Температура, К									
	1000	2000	2500	3000	3270	3773	4000	4273	5000	5700
$-0,5 \lg K$	53,130	20,813	14,360	10,065	8,285	5,390	4,720	3,800	1,890	0,516
$-\lg p_C$	35,620	14,076	9,774	6,912	5,727	3,803	3,353	2,744	1,475	0,563
$-\lg p_{Ta}$	35,319	13,775	9,473	6,609	5,422	3,489	3,044	2,428	1,153	0,235
$-\lg p_{C_2}$	45,943	18,723	13,307	9,713	8,220	5,681	5,264	4,557	3,113	2,078
$-\lg p_{C_3}$	51,255	21,223	15,275	11,343	9,709	6,797	6,503	5,797	4,377	3,362
$-\lg \Sigma p$	35,143	13,599	9,279	6,433	5,247	3,315	2,868	2,255	0,980	0,063
Объемный состав, %:										
Ta	66,67	66,67	66,67	66,73	66,77	66,99	66,81	67,03	67,23	67,36
C	33,33	33,33	33,33	33,22	33,12	32,55	32,76	32,44	31,99	31,62
C <sub>2</sub>	—	—	—	0,05	0,11	0,43	0,40	0,50	0,74	0,97
C <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0,03	0,02	0,03	0,04	0,05
$-\lg a_{Ta}$	1,833	0,678	0,466	0,330	0,281	0,076	0,062	0,063	0,098	0,123
$-\lg a_C$	6,327	3,550	2,985	2,607	2,438	2,027	2,128	2,058	1,846	1,693
$-\Delta H_{Ta}$	35,09	25,90	22,31	18,95	17,59	15,49	14,71	13,18	9,33	13,42
$-\Delta H_C$	121,14	135,94	142,88	149,74	152,64	146,43	162,97	168,37	176,72	177,12
$\Sigma p/p_{Ta}^0$	0,022	0,315	0,535	0,700	0,78	1,75	1,30	1,29	1,19	1,12

пературах система преимущественно теряет углерод и выделяется фаза тантала. Если учитывать раствор углерода в тантале по уравнению (8.19) и принять, что активность тантала в растворе равна  $1-x_C$ , то при температуре плавления тантала  $x_C=0,1$  и  $x_{Ta}=0,9$ . Эвтектика  $[Ta]-Ta_2C$ , согласно диаграмме состояния рис. 8.4, содержит 12% (ат.) C. Отсюда следует, что конгруэнтность испарения карбида  $Ta_2C$  утрачивается при температуре появления в системе жидкой фазы, т. е. при 3100—3270 К.

## Глава 9

### КАРБИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIA

#### 1. СИСТЕМА Cr—C

Фазовая диаграмма системы Cr—C приведена на рис. 9.1. Карбиды хрома  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$  и  $Cr_3C_2$  плавятся по перитектическим реакциям при 1793, 2053 и 2168 К соответственно [18]. Стандартные энергии Гиббса образования карбидов хрома по [15, 18, 26, 27] существенно различаются. Так, в расчетах на 1 моль хрома для  $CrC_{6/23}$  получено, Дж/моль:

$$\Delta G_f^\circ = -17\,890 - 1,73T \quad (298-2171 \text{ К}) \quad [15];$$

$$\Delta G_f^\circ = -14\,490 - 2,97T \quad (298-2000 \text{ К}) \quad [18];$$

$$\Delta G_f^\circ = -13\,970 - 3,33T \quad (1100-1300 \text{ К}) \quad [27];$$

$$\Delta G_f^\circ = -13\,460 - 3,36T \quad (298-1773 \text{ К}) \quad [26];$$

для  $CrC_{3/7}$ :

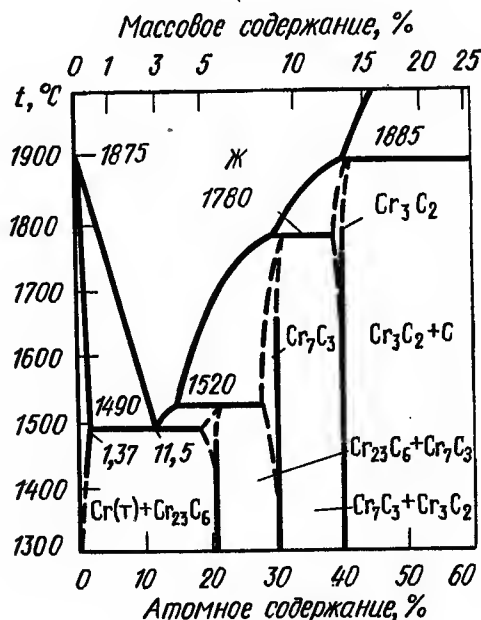


Рис. 9.1. Диаграмма состояния Cr—C

$$\Delta G_f^\circ = -25\,000 - 3,65T \quad (298-2171 \text{ К}) \quad [15];$$

$$\Delta G_f^\circ = -21\,620 - 5,77T \quad (298-2000 \text{ К}) \quad [18];$$

$$\Delta G_f^\circ = -21\,940 - 5,32T \quad (298-2130 \text{ К}) \quad [26];$$

для  $CrC_{2/3}$ :

$$\Delta G_f^\circ = -31\,280 - 4,99T \quad (298-2171 \text{ К}) \quad [15];$$

$$\Delta G_f^\circ = -21\,760 - 3,65T \quad (298-2000 \text{ К}) \quad [18];$$

$$\Delta G_f^\circ = -26\,360 - 5,89T \quad (298-2130 \text{ К}) \quad [26].$$

Учитывая неточности, усредняем уравнения для  $\Delta G_f^\circ$ :

$$CrC_{6/23}; \Delta G_f^\circ = -13\,970 - 3,22T \quad (298-1793 \text{ К}); \quad (9.1)$$

$$CrC_{3/7}; \Delta G_f^\circ = -21\,790 - 5,55T \quad (298-2053 \text{ К}); \quad (9.2)$$

$$CrC_{2/3}; \Delta G_f^\circ = -26\,360 - 5,89T \quad (298-2168 \text{ К}). \quad (9.3)$$

По этим уравнениям для констант и активностей компонентов получим:

$$\lg a_{Cr} \cdot a_C^{6/23} = -730/T - 0,168; \quad (9.4)$$

$$\lg a_{Cr} \cdot a_C^{3/7} = -1138/T - 0,290; \quad (9.5)$$

$$\lg a_{Cr} \cdot a_C^{2/3} = -1377/T - 0,308. \quad (9.6)$$

Для равновесия  $Cr-Cr_{23}C_6$

$$a_{Cr} = 1; \lg a_C = -2798/T - 0,644; \quad (9.7)$$

для равновесия  $Cr_{23}C_6-Cr_7C_3$

$$\lg a_{Cr} = -95/T + 0,002; \lg a_C = -2433/T - 0,727; \quad (9.8)$$

для равновесия  $Cr_7C_3-Cr_3C_2$

$$\lg a_{Cr} = -708/T - 0,258; \lg a_C = -1004/T - 0,076 \quad (9.9)$$

и для равновесия  $Cr_3C_2-C$

$$\lg a_{Cr} = -1377/T - 0,308; a_C = 1. \quad (9.10)$$

Для константы атомизации газообразной  $CrC_2$  при  $D_0 = 1040 \pm 20$  кДж/моль [21] получим:

$$\lg K'_{CrC_2} = -55\,470/T + 13,308. \quad (9.11)$$

В табл. 9.1 приведены термодинамические константы и параметры газовых фаз при равновесиях карбидов хрома. Из данных табл. 9.1 следует, что во всех равновесиях, в том числе и для равновесия  $Cr_3C_2-C$ , давления паров хрома на порядки выше давлений углерода.

Для давлений паров хрома над системами Cr—C получим:

$$Cr_{23}C_6-Cr_7C_3; \lg p_{Cr} = -20\,687/T + 7,357 \quad (298-2053 \text{ К}); \quad (9.12)$$

$$Cr_7C_3-Cr_3C_2; \lg p_{Cr} = -21\,288/T + 7,058 \quad (298-2168 \text{ К}); \quad (9.13)$$

$$Cr_3C_2-C; \lg p_{Cr} = -21\,957/T + 7,009 \quad (298-2168 \text{ К}). \quad (9.14)$$

В справочнике [22] приведены данные экспериментальных исследований:

$$Cr_{23}C_6; \lg p_{Cr} = -20\,260/T + 6,663 \quad (1600-1800 \text{ К}); \quad (9.15)$$

$$Cr_7C_3; \lg p_{Cr} = -15\,846/T + 4,017 \quad (1600-1900 \text{ К}); \quad (9.16)$$

$$Cr_3C_2; \lg p_{Cr} = -23\,194/T + 6,525 \quad (1908-2237 \text{ К}). \quad (9.17)$$

ТАБЛИЦА 9.1  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Cr—C  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД КАРБИДАМИ ХРОМА

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1500	1793	2000	2053	2168
<b>Система Cr—C</b>							
$-\lg p_{Cr}^\circ$	61,709	13,008	6,228	4,056	2,924	2,675	2,176
$-\lg p_C^\circ$	117,603	29,293	16,772	12,688	10,526	10,044	9,079
$-\lg a_{Cr} \cdot a_C^{6/23}$	2,616	0,898	0,655	0,575	—	—	—
$-\lg a_{Cr} \cdot a_C^{3/7}$	4,107	1,428	1,049	0,925	0,859	0,844	—
$-\lg a_{Cr} \cdot a_C^{2/3}$	4,926	1,685	1,226	1,076	0,997	0,979	0,943
$-\lg K_{CrC_2}$	172,739	42,162	23,672	17,629	14,427	13,711	12,278
$-\lg \Sigma p_{C_x}^\circ$	117,603	29,293	16,725	12,431	10,230	9,701	8,644
<b>Равновесие <math>Cr_{23}C_6</math>—Cr</b>							
$-\lg a_C$	10,029	3,442	2,509	2,205	—	—	—
$-\lg p_C$	127,632	32,735	19,281	14,892	—	—	—
$-\lg p_{CrC_2}$	144,234	36,316	21,518	16,213	—	—	—
$\lg(p_{Cr}/p_C)$	65,923	19,727	13,053	10,837	—	—	—
<b>Равновесие <math>Cr_{23}C_6</math>—<math>Cr_7C_3</math></b>							
$-\lg a_{Cr}$	0,317	0,093	0,061	0,051	0,046	0,044	—
$-\lg a_C$	8,887	3,160	2,349	2,084	1,944	1,912	—
$-\lg p_{Cr}$	62,026	13,101	6,289	4,107	2,970	2,719	—
$-\lg p_C$	126,490	32,453	19,121	14,772	12,470	11,956	—
$-\lg p_{CrC_2}$	142,267	35,845	20,859	16,022	13,483	12,920	—
$\lg(p_{Cr}/p_C)$	64,464	19,352	12,832	10,665	9,500	9,237	—
<b>Равновесие <math>Cr_7C_3</math>—<math>Cr_3C_2</math></b>							
$-\lg a_{Cr}$	2,633	0,966	0,730	0,653	0,603	0,585	—
$-\lg a_C$	3,443	1,080	0,745	0,636	0,578	0,565	0,539
$-\lg p_{Cr}$	64,342	13,974	6,958	4,709	3,536	3,278	2,761
$-\lg p_C$	121,046	30,373	17,517	13,324	11,104	10,609	9,618
$-\lg p_{CrC_2}$	133,695	32,558	18,320	13,728	11,317	10,785	9,719
$-\lg p_{C_2}$	142,635	35,449	20,303	15,396	12,779	12,181	11,025
$-\lg p_{C_3}$	145,978	35,514	19,986	14,986	12,307	11,722	10,551
$-\lg \Sigma p_C$	121,046	30,367	17,394	13,052	10,717	10,191	9,139
$\lg(p_{Cr}/p_C)$	56,704	16,393	10,456	8,343	7,181	6,913	6,378
<b>Равновесие <math>Cr_3C_2</math>—C</b>							
$-\lg a_{Cr}$	4,926	1,685	1,226	1,076	0,997	0,979	0,943
$-\lg p_{Cr}$	66,635	14,793	7,454	5,132	3,921	3,654	3,119
$-\lg p_C^\circ$	117,603	29,293	16,772	12,688	10,526	10,044	9,079
$-\lg p_{CrC_2}$	129,102	31,217	17,326	12,879	10,546	10,031	8,999
$-\lg p_{Cr}^\circ$	135,749	33,289	18,813	14,124	11,623	11,051	9,947
$-\lg p_{C_2}^\circ$	135,649	32,274	17,751	13,078	10,573	10,027	8,934
$-\lg \Sigma p_C$	117,603	29,281	16,509	12,134	9,765	9,239	8,183
$\lg(p_{Cr}/p_C)$	50,968	14,488	9,055	7,002	5,844	5,585	5,064

Наибольшие различия для уравнений (9.13) и (9.16), но вблизи 1750 К они дают совпадающие давления пара хрома. Уравнение (9.13) предпочтительнее.

## 2. СИСТЕМА Mo—C

В системе Mo—C образуется два карбида в конденсированном состоянии  $Mo_2C$  и  $MoC_{1-x}$ . При температурах  $<1928 \pm 20$  К, по данным [18], стабильно существует только  $Mo_2C$ . Фазовая диаграмма системы Mo—C приведена

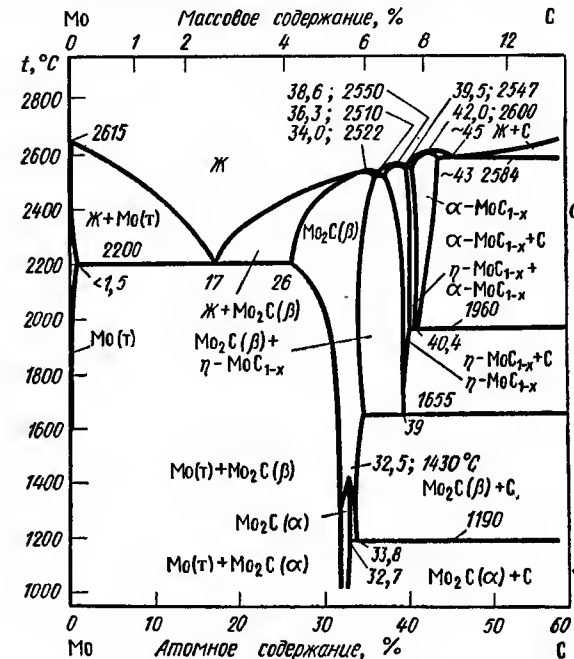


Рис. 9.2. Диаграмма состояния Mo—C.

на рис. 9.2. Температура плавления  $Mo_2C$  составляет 2693 К. Превращение  $\beta$ - $MoC_{1-x}$  в  $\alpha$ - $MoC_{1-x}$ , по данным [18], при  $2233 \pm 25$  К; распад  $\alpha$ - $MoC_{1-x}$  на  $Mo_2C$  и графит при  $1928 \pm 20$  К. Карбид  $MoC_{1-x}$  плавится конгруэнтно при  $2853 \pm 10$  К. Температура плавления молибдена, по данным [28], составляет 2896 К. Значения энергий Гиббса, по данным разных авторов, значительно различаются: для  $Mo_2C$

$$\Delta G_T^\circ = 60\,860 - 108,64T \quad (298 - 2678 \text{ К}) \quad [15];$$

$$\Delta G_T^\circ = -49\,060 - 6,03T \quad (298 - 2693 \text{ К}) \quad [11];$$

$$\Delta G_T^\circ = -45\,600 - 4,18T \quad (298 - 1373 \text{ К}) \quad [26];$$

для MoC

$$\Delta G_T^\circ = 40\,920 - 58,66T \quad (298 - 2880 \text{ К}) \quad [15];$$

$$\Delta G_T^\circ = -7530 - 5,44T \quad (298 - 973 \text{ К}) \quad [26].$$

Учитывая результаты экспериментальных исследований [18], в част-



Параметры	Температура, К						
	1000	1500	1928	2000	2500	2693	2896
<b>Система Mo—C</b>							
$-lg r_{Mo}$	26,474	15,125	10,125	9,497	6,159	5,214	4,359
$-lg a_{Mo}^{ac}$	3,171	2,377	2,024	1,980	1,742	1,674	—
$-lg a_{Mo}^{ac}$	1,542	1,175	1,012	0,992	0,881	0,850	0,827
$-lg p_{Mo}^c$	29,293	16,772	11,227	10,526	6,789	5,723	4,751
$-lg p_{Mo}^{pc}$	85,412	49,399	33,501	31,500	20,849	17,825	—
$-lg p_{Mo}^{pc}$	57,309	33,072	22,364	21,015	13,829	11,787	—
<b>Равновесие MoC—C</b>							
$-lg a_{Mo}$	1,586*	1,189*	—	—	—	—	—
$-lg p_{Mo}$	(1,542)	(1,175)	1,012	0,992	0,881	—	—
$-lg \Sigma p^c$	28,060	16,314	—	—	—	0,850	—
$-lg \Sigma p^c$	(28,016)	(16,300)	11,137	10,489	7,040	—	—
$-lg \Sigma p^c$	29,293	16,725	10,942	10,230	6,162	4,965	3,900
$-lg \Sigma p^c$	29,293	16,647	10,663	9,940	5,770	4,567	3,480
$-lg \Sigma p^c$	28,035	16,172	10,728	10,039	6,108	4,932	—
$\{\Sigma p_{C/p_{Mo}}\}$	0,058	0,465	2,98	3,54	18,62	31,41	—
Объемный состав, %:							
Mo	94,48	72,04	38,96	35,52	11,69	7,38	—
$\Sigma C_x$	5,52	27,96	61,04	64,48	88,31	92,62	—

\* При 1000 и 1500 К активности молибдена взяты для равновесия  $Mo_2C—C$ , так как  $MoC$  при этих температурах нестабилен. В скобках указаны данные для  $MoC—C$ .

ности данные о конгруэнтном испарении  $MoC_y$  при  $y=0,49$ , а также о том, что в условиях равновесия  $Mo_2C—MoC_{1-x}—C$  при 1928 К  $a_C=1$ , для стандартных энергий Гиббса образования карбидов молибдена получено:

$$Mo_2C; \Delta G_f^\circ = -45\,600 - 15,10T \quad (298-2693\text{ К});$$

$$MoC_{1-x}; \Delta G_f^\circ = -21\,085 - 8,44T \quad (298-2853\text{ К}).$$

Отсюда для констант получим:

$$lg a_{Mo}^{ac} \cdot a_C = -2382/T - 0,789; \quad (9.18)$$

$$lg a_{Mo} \cdot a_C = -1101/T - 0,441. \quad (9.19)$$

Термодинамические константы системы  $Mo—C$  и параметры газовой фазы над карбидами молибдена приведены в табл. 9.2.

Результаты расчета газовой фазы над системой  $Mo_2C (MoC)—C$  при 1000 К показывают, что газовая фаза состоит в основном из паров молибдена и при этой температуре система  $Mo—C$  не имеет конгруэнтно испаряющегося состава. При 1500 К отношение  $\{\Sigma C/Mo\}$  в газовой фазе совпадает с левой границей области гомогенности. Можно полагать, что этот состав испаряется конгруэнтно. Таким образом, минимальная температура конгруэнтного испарения в системе  $Mo—C$  составляет  $\sim 1500$  К для  $MoC_{0,47}$ . При температурах  $> 1500$  К газовая фаза над системой  $MoC—C$  существенно обогащается углеродом. Для суммарного давления газовой фазы и давления пара молибдена по данным табл. 9.2 получено:

$$T, \text{ К} \quad \begin{matrix} 1000-1928 & 1928-2853 \end{matrix} \quad (9.20)$$

$$lg \Sigma p \quad \begin{matrix} -35\,957/T + 7,922 & -39\,479/T + 9,749 \end{matrix} \quad (9.20)$$

$$lg p_{Mo} \quad \begin{matrix} -35\,159/T + 7,099 & -34\,371/T + 6,690 \end{matrix} \quad (9.21)$$

Рассмотрим равновесие  $Mo_2C—MoC$  в интервале 1928—2693 К. Результаты расчета приведены в табл. 9.3, из которых следует, что в газовую фазу преимущественно переходит углерод.

ТАБЛИЦА 9.3  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ  $Mo_2C—MoC$  и  $Mo_2C—Mo$

Параметры	Температура, К						
	1928	2000	2500	2693	1928	2500	2673
<b>Система <math>Mo_2C—MoC</math></b>				<b>Система <math>Mo_2C—Mo</math></b>			
$-lg a_{Mo}$	1,012	0,988	0,861		0,00	0,00	0,00
$-lg a_C$	0,00	0,004	0,020		2,024	1,742	1,674
$-lg p_{Mo}$	11,137	10,485	7,020		10,125	6,159	5,214
$-lg p_C$	11,227	10,530	6,809		13,251	8,531	7,397
$-lg p_{C_2}$	12,432	11,631	7,377		15,275	10,821	9,451
$-lg p_{C_3}$	11,383	10,585	6,380		17,455	11,546	10,152
$-lg \Sigma p$	10,719	10,043	6,149		10,125	6,157	5,211
Объемный состав, %:							
Mo	41,13	36,14	13,46		99,93	99,58	99,34
C	33,44	32,58	21,88		0,07	0,42	0,65
$C_2$	2,08	2,58	5,92		—	0,002	0,006
$C_3$	23,35	28,70	58,74		—	—	—
$\{\Sigma p_{C/p_{Mo}}\}$	2,62	3,43	15,60		$10^{-3,118}$	$10^{-2,368}$	$20^{-2,176}$

Вместе с тем, как видно из табл. 9.3, над системой  $\text{Mo}-\text{Mo}_2\text{C}$  газовая фаза состоит преимущественно из паров молибдена. Следовательно, в рассматриваемом интервале температур  $\text{Mo}_2\text{C}$  испаряется конгруэнтно. Это заключение согласуется с ранее принятыми в расчет экспериментальными данными о конгруэнтном испарении карбида  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Расчет конгруэнтного испарения карбида  $\text{Mo}_2\text{C}$  проводим без учета области гомогенности по уравнению:  $p_{\text{Mo}} = 2p_{\text{C}} + 4p_{\text{C}_2} + 6p_{\text{C}_3}$ , или, учитывая константу  $K = p_{\text{Mo}} \cdot p_{\text{C}}$  и константы диссоциации  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ , получим:

$$0,5K^{0,5} = p_{\text{C}}^{1,5} + \frac{2}{K_{\text{C}_2}} p_{\text{C}}^{2,5} + \frac{3}{K_{\text{C}_3}} p_{\text{C}}^{3,5}. \quad (9.22)$$

Результаты расчета конгруэнтного испарения  $\text{Mo}_2\text{C}$  приведены в табл. 9.4.

Для параметров системы по данным табл. 9.4 в интервале 1928—2693 К получим:

$$\lg \Sigma p = -35\,564/T + 7,589; \quad (9.23)$$

$$\lg p_{\text{Mo}} = -35\,550/T + 7,444; \quad (9.24)$$

$$\lg a_{\text{C}} = 2206/T - 1,428; \quad (9.25)$$

$$\lg a_{\text{Mo}} = -2287/T + 0,316. \quad (9.26)$$

Для давления пара молибдена над  $\text{MoC}_{0,49}$  по данным Фриза, приведенным в работе [18], получено:

$$\lg p_{\text{Mo}} = -34\,860/T + 7,395(2398-2832 \text{ К}). \quad (9.27)$$

Уравнение (9.27) удовлетворительно согласуется с уравнением (9.24). Экстраполяция функций без учета плавления карбида на более высокие температуры показывает, что конгруэнтность, по-видимому, сохраняется. Для суммарного давления газовой фазы получим:

$$\lg \Sigma p = -33\,018/T + 6,644. \quad (9.28)$$

ТАБЛИЦА 9.4

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОМ ИСПАРЕНИИ  $\text{Mo}_2\text{C}$

Параметры	Температура, К					
	1928	2000	2300	2500	2693	5000
$-0,5 \lg K$	17,052	16,051	12,572	10,726	9,214	0,706
$-\lg p_{\text{C}}$	11,511	10,851	8,554	7,333	6,332	0,599
$-\lg p_{\text{Mo}}$	10,995	10,325	7,992	6,758	5,747	0,106
$-\lg p_{\text{C}_2}$	12,998	12,273	9,768	8,426	7,339	1,361
$-\lg p_{\text{C}_3}$	12,231	11,548	9,193	7,953	6,950	1,749
$-\lg \Sigma p$	10,857	10,189	7,860	6,627	5,617	-0,040
$-\lg a_{\text{C}}$	0,284	0,325	0,467	0,544	0,609	0,970
$-\lg a_{\text{Mo}}$	0,870	0,828	0,677	0,599	0,533	0,148
Объемный состав, %:						
Mo	72,84	73,05	73,84	74,00	74,16	71,44
C	22,20	21,76	20,24	19,68	19,29	22,96
$\text{C}_2$	0,72	0,82	1,27	1,59	1,90	3,97
$\text{C}_3$	4,23	4,37	4,65	4,72	4,65	1,63

По уравнению (9.28) температура кипения  $\text{MoC}_y$  4970 К практически совпадает с температурой кипения молибдена, которая по данным [28] 4966 К, а по данным [39] 4912 К.

### 3. СИСТЕМА W—C

Температура плавления вольфрама 3695 по данным [28], 3680 по данным [39] и 3678 К по данным [18]. Температура кипения вольфрама 5969 К [28].

Система W—C подобна системе Mo—C (рис. 9.3). Карбид  $\text{WC}_{1-x}$  стабилен лишь при температурах  $>2800$  К. Температура плавления карбида  $\text{W}_2\text{C}$   $3008 \pm 6$  К. Стандартные энергии Гиббса по данным различных авторов приведены ниже:

T, К	298—1000	1000—2000	2000—3050
$\Delta G_T^\circ$	-41 100—26,90T	-19 620—48,37T	-7590—54,39T [11]
$\Delta G_T^\circ$	-26 780—4,18T	( $>1573$ К) [27]	
$\Delta G_T^\circ$	-30 540—2,34T	(1575—1673 К) [26]	

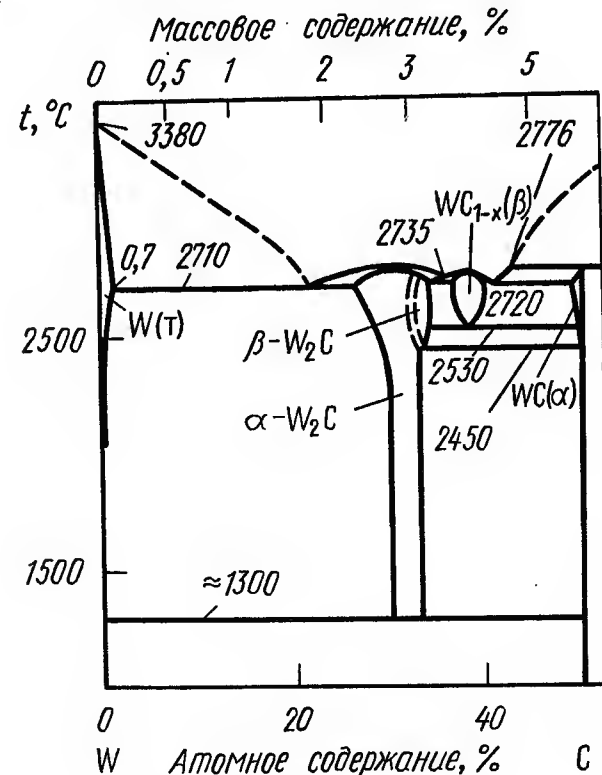


Рис. 9.3. Диаграмма состояния W—C

ТАБЛИЦА 9.5.  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ W—C И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ W—W<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C—WC и W<sub>2</sub>C—C

Параметры	Температура, К					
	1000	1500	2000	2500	2800	3000
<b>Система W—C</b>						
$-\lg p^w$	37,058	22,114	14,603	11,245	10,095	8,167
$-\lg p^c$	29,293	16,772	10,526	7,746	6,789	5,191
$-\lg a^w \cdot a_c$	3,552	3,143	3,039	3,031	3,035	3,053
$-\lg a^w \cdot a_c$	2,180	1,744	1,573	1,516	1,500	1,480
<b>Равновесие W—W<sub>2</sub>C</b>						
$-\lg p_c$	32,845	19,915	13,565	10,777	9,824	8,244
$-\lg \Sigma p$	32,845	19,912	13,527	10,650	9,638	7,903
$\{\Sigma C/W\}$	10 <sup>4,213</sup>	10 <sup>2,199</sup>	10,91	2,94	1,87	0,84
Объемный состав, %:						
C	100,0	99,37	91,61	74,60	65,11	34,57
W	—	0,63	8,39	25,40	34,89	65,42
<b>Равновесие W<sub>2</sub>C—WC</b>						
$-\lg w$	1,372	1,399	1,466	1,516	1,517	1,527
$-\lg a_c$	0,808	0,345	0,107	0,00	0,00	0,00
$-\lg p^w$	38,430	23,513	16,069	12,761	11,612	9,694
$-\lg \Sigma p_c$	30,301	17,106	10,429	7,183	6,162	4,395
$\lg \{\Sigma C/W\}$	8,329	6,426	5,878	5,931	5,842	5,717
<b>Равновесие W<sub>2</sub>C—C</b>						
$-\lg w$	1,372	1,399	1,466	1,516	1,517	1,527
$-\lg a_c$	0,808	0,345	0,107	0,00	0,00	0,00
$-\lg p^w$	38,430	23,513	16,069	12,761	11,612	9,694
$-\lg \Sigma p_c$	30,301	17,106	10,429	7,183	6,162	4,395
$\lg \{\Sigma C/W\}$	8,329	6,426	5,878	5,931	5,842	5,717

Примечание. Значения в скобках получены экстраполяцией.

для карбида WC:

T, К	298—1000	1000—2000	2000—3054
$\Delta G_T^\circ$	—32 900—8,83T	—23 250—18,49T	—10 940—24,64T [11]
$\Delta G_T^\circ$	—42 260—4,98T	(1173—1575 К) [26]	

Очевидны существенные расхождения. Анализ наиболее полных табличных данных [11] показывает, что карбид WC стабилен до 2350 К и диспропорционирует на W<sub>2</sub>C и C при температурах >2350 К.

Для расчетов принимаем справочные данные [11]. Термодинамические константы системы W—C и параметры газовой фазы над системами W—W<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C—WC и W<sub>2</sub>C—C приведены в табл. 9.5.

Как следует из табл. 9.5, в условиях равновесия фаз W—W<sub>2</sub>C при температурах <2800 К равновесная газовая фаза содержит преимущественно углерод и, следовательно, не может испаряться конгруэнтно. Поскольку карбид WC при температурах >2350 К диспропорционирует на W<sub>2</sub>C и углерод, то при температурах выше 2500 К определяющим будет равновесие W<sub>2</sub>C—C. Из данных табл. 9.5 следует, что по правой границе основным компонентом газовой фазы во всем интервале температур над системой W<sub>2</sub>C—WC и W<sub>2</sub>C—C является углерод. Отсюда конгруэнтное испарение W<sub>2</sub>C можно ожидать лишь при температурах >3000 К, поскольку отношение  $\{\Sigma C/W\}$  в газовой фазе при 3000 К достигает состава области гомогенности. Для расчета конгруэнтного испарения W<sub>2</sub>C можно использовать уравнение:

$$p_w = 2p_c + 4p_{c_2} + 6p_{c_3},$$

или, учитывая  $K = p_w^2 p_c = p_w^2 p_c^2 a_w^2 a_c$ ,

$$0,5K^{0,5} = p_c^{1,5} + \frac{2}{K_c} p_c^{2,5} + \frac{3}{K_{c_2}} p_c^{3,5}. \quad (9.29)$$

Компонентами C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub> пренебрегаем. Результаты расчетов конгруэнтной диссоциации W<sub>2</sub>C приведены в табл. 9.6. Из табл. 9.6 следует, что

$$\lg \Sigma p = 40\,253/T + 6,504. \quad (9.30)$$

Экстраполяция уравнения (9.27) дает температуру кипения 6189 К, т. е. на 200 К выше температуры кипения вольфрама. Конгруэнтное испарение

ТАБЛИЦА 9.6  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ КОНГРУЭНТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ W<sub>2</sub>C

Параметры	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %
	T=3000 К		T=4000 К		T=5000 К	
K <sup>0,5</sup>	10,786	—	5,605	—	2,736	—
Компоненты:						
C	7,392	3,328	3,940	33,10	2,029	32,98
W	7,090	66,70	3,635	66,79	1,722	66,80
C <sub>2</sub>	10,673	0,02	6,437	0,11	4,221	0,21
C <sub>3</sub>	12,783	—	8,263	—	6,039	0,003
$\Sigma$	6,914	100,0	3,460	100,0	1,547	100,0
a <sub>C</sub>	3,087	—	2,715	—	2,400	—
a <sub>W</sub>	—0,008	—	0,200	—	0,371	—

$W_2C$ , как следует из табл. 9.6, возможно лишь при температурах  $>3000K$ . Однако эти данные следует считать приближенными и требующими уточнения.

## Глава 10

### КАРБИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIIA

#### 1. СИСТЕМА Mn—C

Диаграмма состояния системы Mn—C приведена на рис. 10.1 [5]. Согласно диаграмме, в системе Mn—C образуются два карбида  $Mn_{23}C_6$  и  $Mn_7C_3$ . В системе Mn—C установлены следующие тройные равновесия (приведены массовые содержания углерода, %, в скобках — атомные содержания, %):

1093 К;  $\alpha$ -Mn 1,0(4,4) —  $\gamma$ -Mn 1,3(5,7) —  $Mn_{23}C_6$  4,2(16,7)

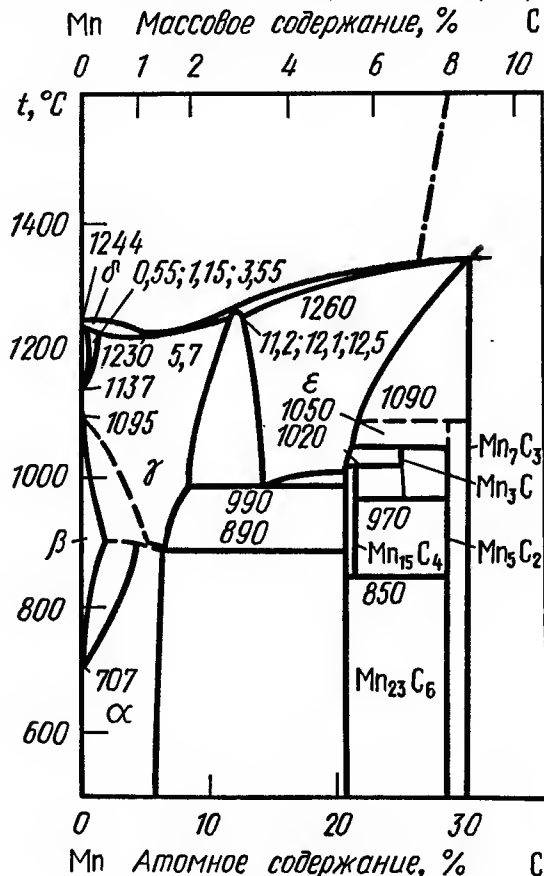


Рис. 10.1. Диаграмма состояния Mn—C

1130 К;  $\beta$ -Mn 0,05(0,23) —  $\alpha$ -Mn 0,90(4,0) —  $\gamma$ -Mn 1,1(4,8)  
1223 К;  $\gamma$ -Mn 2,3(9,7) —  $\epsilon$ -фаза 3,0(12,3) —  $Mn_{23}C_6$  4,8(18,8)  
1283 К;  $\epsilon$ -фаза 3,4(12,3) —  $Mn_{23}C_6$  5,18(20,0) —  $Mn_7C_3$  6,9(25,3)  
1508 К;  $\delta$ -Mn 0,5(0,12) —  $\gamma$ -Mn 0,25(1,15) — Расплав 0,8(3,55)  
1533 К; Расплав 2,7 (11,2) —  $\gamma$ -Mn 2,95(12,1) —  $\epsilon$ -фаза 3,05(12,5)  
1613 К; Расплав 8,1(28,7) —  $\epsilon$ -фаза 8,4(29,5) —  $Mn_7C_3$  8,75(30,5)

Энергия Гиббса наиболее достоверно установлена для карбида  $Mn_7C_3$ . По данным [15] можно предложить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} 7Mn_{(\alpha)} + 3C &= Mn_7C_3; \Delta G^\circ_f = 80\,140 - 162,09T \quad (298-990\text{ К}); \\ 7Mn_{(\beta)} + 3C &= Mn_7C_3; \Delta G^\circ_f = 64\,070 - 145,85T \quad (990-1360\text{ К}); \\ 7Mn_{(\gamma)} + 3C &= Mn_7C_3; \Delta G^\circ_f = 47\,480 - 133,89T \quad (1360-1410\text{ К}); \\ 7Mn_{(\delta)} + 3C &= Mn_7C_3; \Delta G^\circ_f = 37\,100 - 126,31T \quad (1410-1516\text{ К}); \\ 7Mn_{ж} + 3C &= Mn_7C_3; \Delta G^\circ_f = -66\,370 - 57,03T \quad (1516-1613\text{ К}). \end{aligned}$$

При этом последнее уравнение следует ограничить верхним пределом температуры (плавлением  $Mn_7C_3$ ), равным 1613 К.

Для активности марганца в равновесии  $Mn_7C_3$ —C получим:

$$\begin{aligned} \lg a_{Mn} &= 598/T - 1,209 \quad (298-990\text{ К}); \\ \lg a_{Mn} &= 478/T - 1,088 \quad (990-1360\text{ К}); \\ \lg a_{Mn} &= 357/T - 0,999 \quad (1360-1410\text{ К}); \\ \lg a_{Mn} &= 277/T - 0,942 \quad (1410-1516\text{ К}); \\ \lg a_{Mn} &= -495/T - 0,433 \quad (1516-1613\text{ К}). \end{aligned} \quad (10.1)$$

Для карбида  $Mn_{23}C_6$  по данным [27]

$$\begin{aligned} {}^{23}/_6Mn_{(\alpha)} + C &= \frac{1}{6} Mn_{23}C_6; \Delta G^\circ_f = -24\,690 - 23,01T \quad (893-990\text{ К}); \\ {}^{23}/_6Mn_{(\beta)} + C &= \frac{1}{6} Mn_{23}C_6; \Delta G^\circ_f = -32\,760 - 14,98T \quad (990-1073\text{ К}). \end{aligned}$$

Растворимость углерода в марганце составляет:  $Mn_{\alpha}$  1,35% (ат.) при 298 К и 6% (ат.) при 1163 К;  $Mn_{\beta}$  ~2% (ат.) при 1173 К;  $Mn_{\gamma}$  12,2% (ат.) при 1533 К;  $Mn_{\delta}$  0,55% (ат.) при 1508 К, в жидком марганце  $\lg [C] = -460/T + 1,75$  (1623—1973 К).

Для давлений насыщенного пара марганца по данным [15] с учетом данных [39] получим:

$$\begin{aligned} Mn_{(\alpha)}; \lg p^\circ_{Mn} &= -14\,492/T + 7,088 \quad (298-990\text{ К}); \Delta G^\circ_f = 277\,460 - 135,70T; \\ Mn_{(\beta)}; \lg p^\circ_{Mn} &= -13\,858/T + 6,448 \quad (990-1360\text{ К}); \Delta G^\circ_f = 265\,325 - 123,45T; \\ Mn_{(\gamma)}; \lg p^\circ_{Mn} &= -13\,607/T + 6,261 \quad (1360-1410\text{ К}); \Delta G^\circ_f = 260\,520 - 119,87T; \\ Mn_{(\delta)}; \lg p^\circ_{Mn} &= -13\,134/T + 5,926 \quad (1410-1517\text{ К}); \Delta G^\circ_f = 251\,460 - 113,46T; \\ Mn_{ж}; \lg p^\circ_{Mn} &= -12\,078/T + 5,229 \quad (1517-2335\text{ К}); \Delta G^\circ_f = 231\,245 - 100,11T. \end{aligned}$$

Для давлений пара марганца над  $Mn_7C_3$  получим:

T, К	298—990	990—1360	1360—1410
$\lg p_{Mn}$	$-13\,894/T + 5,879$	$-13\,380/T + 5,360$	$-13\,250/T + 5,262$

$T, K$  1410—1516 1516—1617  
 $\lg p_{Mn}$  —12 857/ $T$ +4,984 —12 573/ $T$ +4,796

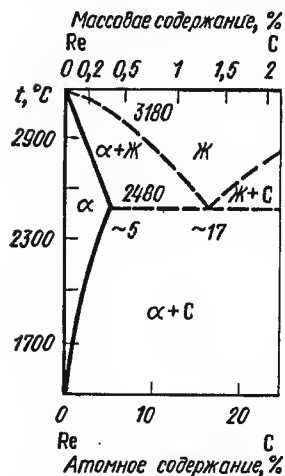
Из этих данных в сопоставлении с насыщенными парами углерода видно, что газовая фаза над системой Mn—C содержит лишь пары марганца. Температура кипения карбида марганца составляет ~2600 К.

## 2. СИСТЕМА Tc—C

Технеций науглероживается в газовых смесях  $H_2$ — $C_6H_6$ . При 1183 К растворимость углерода в технеции по данным [27] составляет 7—8% (ат.). Данные о карбидах технеция отсутствуют. Указывается на возможность образования карбида TcC [22].

## 3. СИСТЕМА Re—C

Диаграмма состояния системы Re—C эвтектического вида с температурой плавления эвтектики 2755 К при 16,9% (ат.) Re [6] (рис. 10.2). Растворимость углерода при этой температуре составляет 11,7% [6]. Однако, по



более поздним данным [27], предельная концентрация углерода в рении составляет ~5%. Для температурной зависимости атомного содержания углерода (%) получено:  $\lg [C] = -5510/T + 2,72$  (1673—2723 К).

Эвтектика по данным этого исследования получена при 17% (ат.) С. Для жидкого рения при 3723, 4073 и 4273 К получено 20; 39 и 41,6% (ат.) С. Если принять растворимость углерода в эвтектической точке 17% (ат.) и при 4273 К 41,6% (ат.), то для растворов углерода в жидком рении получим:  $\lg [C] = -3011/T + 2,324 \times (2753 - 4273 \text{ К})$ .

Этому уравнению соответствует точка при 4073 К и не соответствует точка при 3723 К. Изменения энергии Гиббса при образовании растворов углерода в твердом и жидком рении получим:

$$C = [C]_{Re}; \Delta G_f^\circ = 105\,495 - 13,79T \text{ (1673—2753 К);}$$

$$C = [C]_{Re ж}; \Delta G_f^\circ = 57\,640 - 6,20T \text{ (2753—4273 К).}$$

Рис. 10.2. Диаграмма состояния Re—C

В связи с тем что давления насыщенного пара углерода и при высоких температурах значительно выше давлений насыщенного пара рения, в условиях вакуума углерод из растворов в рении активно испаряется. Для твердых растворов углерода в рении, принимая эти растворы регулярными, для теплового эффекта получим:  $\Delta H_C = RT \ln \gamma_C / (1 - x_C)^2$ .

Учитывая, что 2753 К для твердого раствора  $x_C = 0,05$  при  $a_C = 1$ ,  $\gamma_C = 20$ ,  $\Delta H_C = 75\,980$  Дж/моль. Отсюда  $\lg \gamma_C = (3970/T) (1 - x_C)^2$ .

В табл. 10.1 приведены давления насыщенного пара рения по данным [11] и углерода по данным [28], отношения суммарных давлений углерода и атомарного углерода к давлению пара рения  $\{\Sigma p_C / p_{Re}^\circ\}$  при  $a_C = 1$ . Учитывая уравнение Лангмюра для испарения с открытой поверхности, рас-

считая отношения скоростей для насыщенных и разбавленных растворов углерода в рении:

$$\{w_C / w_{Re}\} = \frac{3,94}{p_{Re}} (p_C + \sqrt{2} p_{C_2} + \sqrt{3} p_{C_3} + 2 p_{C_4} + \sqrt{5} p_{C_5}). \quad (10.2)$$

Из табл. 10.1 видно, что при температурах  $>2500$  К скорости испарения углерода достаточно велики, что создает возможность эффективного обезуглероживания растворов рения при высоких температурах в вакууме.

ТАБЛИЦА 10.1  
 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ И ПАРАМЕТРЫ  
 ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Re—C

Параметры	Температура, К						
	1000	2000	2753	3000	3453	4000	5000
$-\lg p_{Re}^\circ$	32,743	12,707	7,312	6,146	4,452	3,000	1,179
$-\lg p_C^\circ$	29,293	10,526	5,418	4,305	2,682	1,225	—0,371
$-\lg K_{C_2}^\circ$	25,297	9,429	5,066	4,110	2,711	1,442	—0,163
$-\lg K_{C_3}^\circ$	55,606	21,005	11,485	9,392	6,332	3,556	0,048
$-\lg \Sigma p_C^\circ$	29,292	9,940	4,232	2,693	0,808	—0,513	—1,854
$\lg \{\Sigma p_C / p_{Re}^\circ\}$	3,451	2,767	3,080	3,453	3,644	3,513	3,033
$\lg \{p_C^\circ / p_{Re}^\circ\}$	3,450	2,181	1,894	1,841	1,770	1,775	1,550
$\lg \{w_C / w_{Re}\}_{нас}$	4,046	3,220	3,285	3,541	3,666	3,860	3,387
$\lg \{w_C / w_{Re}\}_{раз}$	4,045	2,776	2,489	2,436	2,365	2,370	2,145
$-\lg w_{C(нас)}$	29,68	10,62	5,23	3,82	2,03	0,42	—0,88
[моль/(см <sup>2</sup> ·с)]							

## Глава 11

## СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIII А С УГЛЕРОДОМ

### 1. СИСТЕМА Fe—C

Система Fe—C наиболее хорошо изучена. Диаграмма состояния системы Fe—C приведена на рис. 11.1 (сплошные линии — для метастабильного равновесия  $Fe_3C$ —Fe, за исключением стабильного равновесия между фазами  $\delta$ - и  $\gamma$ -Fe с расплавом, пунктирные — для равновесия Fe—C<sub>гр</sub>). Температура плавления железа  $1809 \pm 2$  К. Энергии Гиббса образования карбида  $Fe_3C$  по данным [26] приведены ниже:

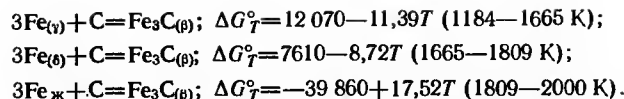
$$3Fe_{(a)} + C = Fe_3C; \Delta G_f^\circ = 29\,037 - 28,03T \text{ (298—1000 К);}$$

$$3Fe_{(л)} + C = Fe_3C; \Delta G_f^\circ = 11\,234 - 11,00T \text{ (1000—1410 К).}$$

По данным [15]:

$$3Fe_{(a)} + C = Fe_3C_{(a)}; \Delta G_f^\circ = 26\,340 - 21,55T \text{ (298—463 К);}$$

$$3Fe + C = Fe_3C_{(p)}; \Delta G_f^\circ = 27\,780 - 24,64T \text{ (463—1184 К);}$$



Из приведенных уравнений следует, что карбид  $\beta\text{-Fe}_3\text{C}$  стабилен в интервале 1127—2000 K, по данным [15] — выше 1080 K, по данным [26] — выше 1020 K. Учитывая сказанное о стабильности карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  при температурах  $> 1020\text{—}1127\text{ K}$ , следует отметить условность деления системы  $\text{Fe—C}$  на стабильную и метастабильную. Кроме того, для температур ниже 500 K обнаруживается метастабильный карбид  $\text{Fe}_2\text{C}$ , которому иногда приписывают формулу  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  [7].

Для активности углерода в  $\gamma\text{-Fe}$  предложено уравнение  $\lg a_{\text{C}} = \lg \{[\text{C}] / (100 - 2[\text{C}]) - 0,92 + [(2300 + 3860 [\text{C}]) / (100 - [\text{C}])]\} / T(1073 - 1768 \text{ K})$  [73]; в жидком железе  $\lg a_{\text{C}} = \lg \{[\text{C}] / 100 - 2[\text{C}] - 0,87 + 0,72 [\text{C}] / (100 - [\text{C}]) + [(1180 + 3400 [\text{C}] / (100 - [\text{C}]))] / T(1473 - 2033 \text{ K})$  [74] ( $[\text{C}]$  — атомное содержание углерода, %).

Растворимость углерода в  $\alpha\text{-Fe}$  в равновесии с графитом определяется по формулам:  $\lg [\text{C}]^* = -5550/T + 4,48$ ;  $\lg [\text{C}]^{**} = -5550/T + 3,81$  (873—996 K) [74] и в равновесии с  $\text{Fe}_3\text{C}$  в  $\alpha\text{-Fe}$ :  $\lg [\text{C}]^* = -2121/T + 1,08$  (573—973 K);  $\lg [\text{C}]^{**} = -2121/T + 0,41$  [75].

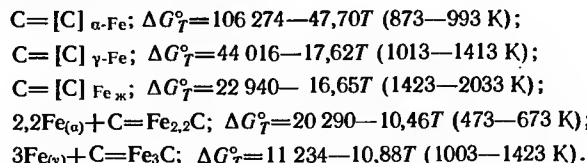
Для линии солидус растворимость углерода в  $\gamma\text{-Fe}$  [27] составляет:  $[\text{C}]^{**} = 8,59 - 5,62 \cdot 10^{-3} T$ .

Растворимость углерода в жидком железе [76] характеризуется выражением  $[\text{C}]^{**} = 1,34 + 2,53 \cdot 10^{-3} T(1473 - 1973 \text{ K})$ .

Предел растворимости углерода в  $\alpha\text{-Fe}$  при равновесии с  $\text{Fe}_3\text{C}$  [77] составляет:  $\lg [\text{C}]^{**} = 0,31 - 2645/T$  (573—993 K).

Если выделяющийся цементит существует без внутренних напряжений, то предел растворимости углерода снижается [74]:  $\lg [\text{C}]^{**} = -3235/T + 0,24$  (473—993 K) и для средних значений по данным [74]:  $\lg [\text{C}]^{**} = -4040/T + 2,38$ .

Изменения энергии Гиббса для растворов углерода в железе [74] определяются по формулам:

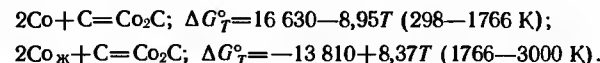


Паровая фаза над системой  $\text{Fe—C}$ , очевидно, состоит из 100%  $\text{Fe}$  вплоть до температуры кипения железа, когда скорость испарения железа, как показывает расчет, в 140 раз превышает суммарную скорость испарения углерода.

\* Атомное содержание углерода, %.  
\*\* Массовое содержание углерода, %.

## 2. СИСТЕМА $\text{Co—C}$

Стабильные карбиды в данной системе отсутствуют. Соединения  $\text{Co}_2\text{C}$  и  $\text{Co}_3\text{C}$  получены химическим синтезом [27]. Энергия Гиббса образования  $\text{Co}_2\text{C}$  из компонентов в стандартных состояниях по данным [15] составляет:



При всех температурах, как следует из приведенных уравнений,  $\Delta G^\circ$  — положительная величина. Растворимость углерода в твердом кобальте

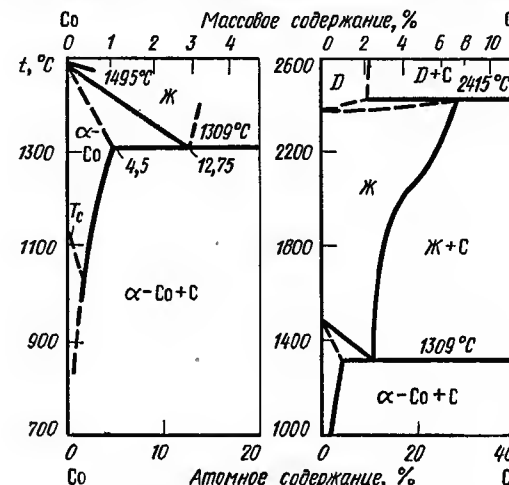


Рис. 11.2. Диаграммы состояния  $\text{Co—C}$

[78] ( $[\text{C}]$  — атомное содержание, %) составляет:  $\lg [\text{C}] = -2500/T + 2,2$  (1073—1573 K). В жидком кобальте [27]:  $\lg [\text{C}] = -1090/T + 1,76$  (1592—2043 K).

Диаграмма состояния системы  $\text{Co—C}$  эвтектического типа с температурой плавления эвтектики при 12,75% (ат.)  $\text{C}$  равной 1582 K (рис. 11.2).

Энергия Гиббса при образовании твердых растворов углерода в кобальте по данным [78] определяется уравнениями:  $\Delta G^\circ = 43\,640 - 3,50T \times (1073 - 1573 \text{ K})$  и по данным [26, 27, 80],  $\Delta G^\circ = 80\,460 - 27,60T$  (1073—1373 K).

При 1530 K эти уравнения дают одинаковые значения  $\Delta G^\circ$ . Предпочтительнее, по-видимому, уравнение, приведенное в работе [78]. Для жидкого кобальта получено уравнение:  $\Delta G^\circ = 20\,920 + 4,60T$  (1592—2043 K).

Из этих данных следует, что в условиях вакуума в системе  $\text{Co—C}$  приблизительно с такой же интенсивностью, как и в системе  $\text{Fe—C}$ , испаряется кобальт.

## 3. СИСТЕМА $\text{Ni—C}$

Диаграмма состояния системы  $\text{Ni—C}$  эвтектического типа. Эвтектика при 1587 K и атомном содержании углерода 9,4% (рис. 11.3). Предельная растворимость в твердом состоянии 3,4% (ат.)  $\text{C}$ .

Фаза  $\text{Ni}_3\text{C}$  существует лишь в метастабильном виде. Энергия Гиббса образования этой фазы, по данным [15], составляет:

$$\Delta G_f^\circ = 33\,890 - 7,03T \quad (298 - 1726 \text{ К});$$

$$\Delta G_f^\circ = -14\,225 + 20,92T \quad (1726 - 3000 \text{ К}).$$

По данным [26],  $\Delta G_f^\circ = 39\,750 - 17,15T \quad (298 - 773 \text{ К}).$

Экспериментально при цементации в токе  $\text{CO}$  при 523—673 К получен карбид  $\text{Ni}_3\text{C}$ . При температурах  $> 673 \text{ К}$  карбид не образуется. Пределы растворимости углерода в твердом и жидком никеле [27,80] составляют ( $[\text{C}]$  — атомное содержание углерода, %):

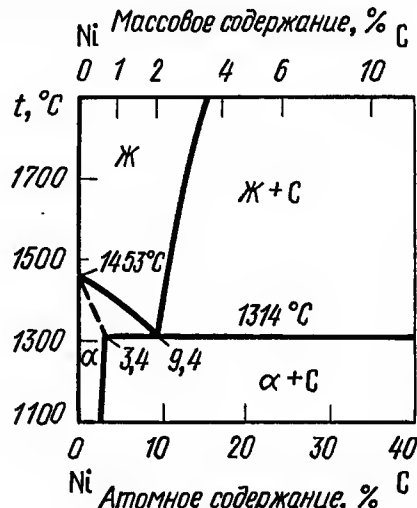


Рис. 11.3. Диаграмма состояния Ni—C

$$\lg [\text{C}] = -2600/T + 2,2 \quad (773 - 1573 \text{ К});$$

$$\lg [\text{C}] = -896/T + 1,55 \quad (1673 - 1973 \text{ К}).$$

Для энергий Гиббса при образовании растворов углерода в твердом и жидком никеле получим:

$$\text{C} = [\text{C}]_{\text{Ni}}; \Delta G_f^\circ = 49\,780 - 3,83T \quad (773 - 1573 \text{ К});$$

$$\text{C} = [\text{C}]_{\text{Niж}}; \Delta G_f^\circ = 17\,150 + 8,62T \quad (1673 - 1973 \text{ К}).$$

Поведение системы Ni—C в вакууме аналогично поведению систем Fe—C и Co—C.

#### 4. СИСТЕМЫ Ru—C, Rh—C, Pd—C

Системы Ru—C, Rh—C, Pd—C имеют эвтектические диаграммы состояния [7]. По данным [5], в рутении при температуре кипения растворяется 4,8% C, в жидком родии (2300—3900 К) растворимость от 1,42 до 7,38% C; в жидком палладии — 2,45% C. Эвтектические температуры составляют для рутения  $T_s = 2215 \text{ К}$ ,  $T_{\text{пл}} = 2523 \text{ К}$ ; для родия  $T_s = 1967 \text{ К}$ ,  $T_{\text{пл}} = 2236 \text{ К}$ ; для палладия  $T_s = 1777 \text{ К}$ ,  $T_{\text{пл}} = 1825 \text{ К}$ .

Атомные концентрации углерода в эвтектиках (числитель) и пределы растворимости в твердом состоянии (знаменатель) приведены ниже, %:

	$T_s, \text{ К}$	$[\text{C}], \% \text{ (ат)}$	
Ru—C	2215	эвт	/
Rh—C	1967	15,5	/
Pd—C	1777	—	/
			тв
			~5

Для растворов углерода [27] (атомное содержание, %) в рутении  $\lg [\text{C}] = -4438/T + 3,02 \quad (1073 - 1523 \text{ К}); \Delta G_f^\circ = 84\,970 - 19,53T$ , в родии  $\lg [\text{C}] = -4613/T + 3,05 \quad (1073 - 1523 \text{ К}); \Delta G_f^\circ = 88\,320 - 20,10T$ , в палладии\*  $\lg [\text{C}] = -3022/T + 2,42 \quad (1073 - 1673 \text{ К}); \Delta G_f^\circ = 57\,860 - 8,04T$ .

Температуры кипения рутения, родия и палладия соответственно составляют [39]: 4423, 3970 и 3237 К. Поскольку температура сублимации графита 3990 К, то возможности разгонки в нейтральном вакууме ограничению существуют для рутения (преимущественное испарение углерода) и палладия (преимущественное испарение палладия), подобно, например, системе Ni—C. Однако наиболее эффективным процессом обезуглероживания палладия является окисление углерода.

Рутений, родий и палладий образуют газообразные соединения с углеродом:  $\text{RuC}$ ,  $\text{RhC}$  и  $\text{PdC}$ , энергии диссоциации которых соответственно равны [25]:  $632 \pm 17$ ,  $582 \pm 13$  и  $531 \text{ кДж/моль}$ . Энергия диссоциации  $\text{PdC}$  оценена по экстраполяции. При сверхнизких температурах (1,28—1,9 К и менее) карбиды родия и рутения  $\text{RhC}$  и  $\text{RuC}$  являются сверхпроводниками [25].

По уравнению (1.35) для констант атомизации газообразных молекул получим:

$$\lg K'_{\text{RuC}} = -(33\,663 \pm 870)/T + 6,270 \pm 0,038;$$

$$\lg K'_{\text{RhC}} = -(31\,040 \pm 650)/T + 6,158 \pm 0,028;$$

$$\lg K'_{\text{PdC}} = -28\,418/T + 6,045.$$

В табл. 11.1 приведено сопоставление давлений насыщенного пара Ru, C,  $\text{C}_n$  и  $\text{RuC}$ .

По данным табл. 11.1 получим:

$$\lg p_{\text{RuC}} = -36\,020/T + 9,116 \quad (2215 - 4000 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p = -36\,373/T + 9,493 \quad (2215 - 4000 \text{ К}).$$

Температура кипения системы Ru—C 3830 К ниже температуры сублимации графита в связи с тем, что при высоких температурах в газовую фазу переходит главным образом  $\text{RuC}$ . В табл. 11.2 приведено сопоставление давлений пара родия, углерода и  $\text{RhC}$ .

Для пара  $\text{RhC}$  по данным табл. 11.2 получим:

$$\lg p_{\text{RhC}} = -33\,217/T + 8,699 \quad (1967 - 3900 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p = -29\,324/T + 7,965 \quad (1967 - 3900 \text{ К}).$$

Из этих данных следует, что температура кипения системы составит 3680 К, т. е. существенно ниже температур кипения родия и углерода, и потери родия в газовую фазу в виде молекул  $\text{RhC}$  больше, чем атомарного родия. В табл. 11.3 приведены аналогичные данные для палладия.

Для суммарного давления газовой фазы получим:  $\lg \Sigma p = -18\,280/T + 5,71$ . Температура кипения системы равна 3200 К и лишь немного ниже температуры кипения палладия 3237 К.

\* В работе [27] для палладия при пересчетах допущена ошибка.



ТАБЛИЦА 11.1

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Ru—C

Параметры	Температура, К					
	1000	2000	2215	2523	3000	4000
$-\lg p_{Ru}^{\circ}$	26,18	9,05	7,39	5,50	3,48	0,81
$-\lg p_C^{\circ}$	29,293	10,526	8,714	6,657	4,305	1,225
$-\lg K'_{RuC}$	27,393	10,562	8,928	7,072	4,951	2,146
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	29,293	10,230	8,244	5,989	3,411	—0,028
$-\lg p_{RuC}$	28,08	9,014	7,146	5,085	2,834	—0,111
$-\lg \Sigma p$	26,174	8,717	6,928	4,906	2,660	—0,400
Объемный состав, %:						
Ru	98,69	46,46	34,56	25,48	15,16	6,16
RuC	1,24	50,47	60,60	66,25	67,08	51,39
$\Sigma C_x$	0,07	3,07	4,84	8,27	17,76	42,45
C	0,07	1,55	1,64	1,78	2,27	2,37

ТАБЛИЦА 11.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Rh—C

Параметры	Температура, К					
	1000	1967	2236	2500	3000	3900
$-\lg p_{Rh}^{\circ}$	21,081	6,969	5,220	3,960	2,178	0,160
$-\lg p_C^{\circ}$	29,293	10,841	8,556	6,789	4,305	1,459
$-\lg \Sigma p_C^{\circ}$	29,292	10,265	7,736	5,770	2,980	—0,243
$-\lg K'_{RhC}$	24,882	9,622	7,724	6,258	4,189	1,801
$-\lg p_{RhC}$	25,492	8,188	6,052	4,491	2,294	—0,182
$-\lg \Sigma p_{C_x}^{\circ}$	29,293	10,550	8,070	6,162	3,411	0,235
$-\lg \Sigma p$	21,081	6,943	5,160	3,846	1,917	—0,446
Объемный состав, %:						
Rh	100,0	94,28	87,06	76,88	54,82	24,76
RhC	0,00	5,69	12,82	22,64	41,97	54,41
C	—	0,01	0,04	0,11	0,32	1,25
$\Sigma C_x$	—	0,03	0,12	0,48	3,21	20,83

## 5. СИСТЕМЫ Os—C, Ir—C, Pt—C

Системы Os—C, Ir—C, Pt—C имеют диаграммы состояния эвтектического типа. По данным [5], в осмии при температуре кипения растворяется 3,9—4% C; в иридии — 2,8% и в платине 1,2—1,45% C. Карбид для системы Pt—C не получен и при давлении 65 кбар. Эвтектические температуры в указанных системах соответственно составляют 3005, 2383 и 1978 К для осмия, иридия и платины [27].

ТАБЛИЦА 11.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Pd—C

Параметры	Температура, К					
	1000	1500	1777*	1825**	2500	3000
$-\lg p_{Pd}^{\circ}$	13,021	6,586	4,579	4,293	1,636	0,439
$-\lg p_C^{\circ}$	29,293	16,772	12,882	12,386	6,789	4,305
$-\lg \Sigma p_C^{\circ}$	29,293	16,725	12,622	12,058	6,162	3,411
$-\lg K'_{PdC}$	22,373	12,900	9,947	9,527	5,322	3,428
$-\lg p_{PdC}$	19,941	10,458	7,514	7,092	3,102	1,316
$-\lg \Sigma p$	13,021	6,586	4,578	4,292	1,621	0,384
Объемный состав, %:						
Pd	100,00	99,99	99,88	99,84	96,70	88,20
PdC	—	0,01	0,12	0,16	3,30	11,71
$\Sigma C_x$	—	—	—	—	0,003	0,09
C	—	—	—	—	—	0,01

\* Эвтектическая температура.

\*\* Температура плавления.

В системах Ir—C и Pt—C установлены газообразные соединения IrC и PtC с энергиями атомизации  $619 \pm 17$  и  $607 \pm 13$  кДж/моль. Для системы Os—C можно предполагать образование аналогичного соединения OsC<sub>r</sub> с энергией атомизации по экстраполяции 632 кДж/моль. По уравнению (1.35) для констант атомизации указанных газов получим:  $\lg K'_{OsC} = -33\,663/T + 6,270$ ;  $\lg K'_{IrC} = -33\,007/T + 6,242$ ;  $\lg K'_{PtC} = -32\,351/T + 6,214$ .

В табл. 11.4 приведены результаты расчета газовой фазы над системой Os—C. Суммарное давление молекул углерода включает и одноатомные частицы углерода. В системе Os—C во всем интервале температур основными компонентами являются углеродсодержащие газы, и, вероятно, поэтому имеются существенные трудности для индикации осмийсодержащих газов, в частности молекул OsC.

Результаты расчета газовой фазы над системой Ir—C приведены в табл. 11.5.

Как следует из табл. 11.5, Ir<sub>r</sub> и IrC<sub>r</sub> над твердой фазой являются основными компонентами. Для суммарного давления и давления IrC над системой получим:

$$\lg \Sigma p = -36\,284/T + 9,431 \quad (2383-4000 \text{ К});$$

$$\lg p_{IrC} = -42\,502/T + 10,226 \quad (2383-4000 \text{ К}).$$

Температура кипения системы Ir—C составляет 3850 К. Концентрация молекул IrC больше концентрации атомов иридия при  $T > 2300$  К. Газовая фаза над системой Pt—C приведена в табл. 11.6. Концентрация молекул PtC в газовой фазе превышает концентрацию атомов платины при температурах  $> 2600$  К.

Для суммарного давления газовой фазы и PtC получим:

T, К	1000—2045	2045—3900
$\lg \Sigma p$	$-29\,493/T + 7,822$	$-30\,389/T + 8,260$
$\lg p_{PtC}$	$-34\,444/T + 9,617$	$-32\,267/T + 8,553$

ТАБЛИЦА 11.4

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Os—C

Параметры	Температура, К					
	1000	2000	2500	3005*	3300**	3900
$-\lg p_{Os}^o$	32,327	12,371	8,310	5,584	4,380	2,573
$-\lg p_C^o$	29,293	10,526	6,789	4,284	3,180	1,459
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	29,293	10,230	6,162	3,387	2,158	0,235
$-\lg K_{OsC}$	27,393	10,562	7,195	4,932	3,931	2,362
$-\lg p_{OsC}$	34,627	12,335	7,904	4,936	3,629	1,670
$-\lg \Sigma p$	29,293	10,224	6,151	3,372	2,141	0,217
Объемный состав, %:						
Os	0,04	0,71	0,69	0,61	0,58	0,44
OsC	—	0,77	1,77	2,73	3,25	3,53
$\Sigma C_x$	99,96	98,52	97,54	96,96	96,17	96,03
C	99,96	49,83	23,03	12,25	9,14	5,73

\* Эвтектическая температура.

\*\* Температура плавления.

ТАБЛИЦА 11.5

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Ir—C

Параметры	Температура, К					
	1000	2110	2383*	2716**	3000	4000
$-\lg p_{Ir}^o$	26,477	8,304	6,586	4,937	3,830	1,184
$-\lg p_C^o$	29,293	9,553	7,526	5,605	4,305	1,225
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	29,293	9,163	6,969	4,836	3,411	—0,028
$-\lg K_{IrC}$	26,275	9,401	7,609	5,911	4,760	2,010
$-\lg p_{IrC}$	29,005	8,450	6,490	4,631	3,375	0,399
$-\lg \Sigma p$	26,475	8,036	6,161	4,305	3,019	—0,185
Объемный состав, %:						
Ir	99,55	53,97	37,57	23,34	15,44	4,28
IrC	0,30	38,56	46,87	47,21	44,03	26,06
$\Sigma C_x$	0,15	7,47	15,56	29,45	40,53	69,66
C	0,15	3,04	4,31	5,01	5,17	3,89

\* Эвтектическая температура.

\*\* Температура плавления.

Температура кипения системы 3680 К, а давление PtC при 3770 К достигает 1 атм.

Парциальные давления газообразных молекул MeC и их относительные концентрации в газовой фазе при температурах плавления платиноидов приведены ниже.

ТАБЛИЦА 11.6

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ Pt—C

Параметры	Температура, К					
	1000	2000	2045*	2500	3000	3900
$-\lg p_{Pt}^o$	21,671	7,034	6,717	4,278	2,451	0,343
$-\lg p_C^o$	29,293	10,526	10,115	6,789	4,305	1,459
$-\lg \Sigma p_{C_x}$	29,293	10,230	9,779	6,162	3,411	0,235
$-\lg K_{PtC}$	26,137	9,962	9,606	6,726	4,570	2,081
$-\lg p_{PtC}$	24,827	7,598	7,226	4,341	2,192	—0,279
$-\lg \Sigma p$	21,671	6,929	6,600	4,004	1,985	—0,468
Объемный состав, %:						
Pt	99,93	78,52	76,30	53,24	34,19	15,45
PtC	0,07	21,43	23,63	46,06	62,06	64,73
$\Sigma C_x$	—	0,05	0,07	0,70	3,75	19,82
C	—	0,02	0,03	0,16	0,48	1,18

\* Температуры плавления.

Элементы	Os	Ir	Pt	Ru	Rh	Pd
$T_{пл}, K$	3300	2716	2045	2523	2236	1825
$-\lg MeC$	3,629	4,631	7,226	5,085	6,052	7,092
{MeC}, %	3,25	47,2	23,6	66,3	12,8	0,16

Наблюдается закономерное уменьшение парциальных давлений MeC при температурах плавления как в группе Os—Pt, так и в группе Ru—Pd. Для относительного содержания молекул MeC в газовой фазе эта закономерность нарушается только для осмия в связи с тем, что при 3300 К основными компонентами газовой фазы являются молекулы углерода, концентрация которых составляет 96%.

## Глава 12

### СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУПП I—IV С УГЛЕРОДОМ

Медь, серебро, золото, цинк, кадмий и ртуть не образуют устойчивых карбидов. Однако химическим способом можно приготовить карбиды  $Si_2C_2$  и  $Cu_2C_2$  для меди,  $Ag_2C_2$  для серебра ( $\Delta H_{f,298}^\circ = 350$  кДж/моль [25]) и  $Au_2C_2$  для золота [7].

#### 1. РАСТВОРЫ УГЛЕРОДА В МЕДИ, СЕРЕБРЕ И ЗОЛОТЕ

Растворимость углерода, по данным [27], в твердой меди:

$$\lg [C] = -2510/T + 0,38 \quad (973-1356 \text{ K}); \quad \Delta G_f^\circ = 48\,060 + 31,0T, \quad (12.1)$$

в жидкой меди:

$$\lg [C] = -12\,500/T + 4,53 \quad (1723-2073 \text{ K}); \quad \Delta G_f^\circ = 239\,320 - 48,45T, \quad (12.2)$$

где  $[C]$  — атомное содержание углерода, %.

По данным [5], атомные концентрации углерода при 1373, 1573, 1773 и 1973 К составляют соответственно: 0,0005; 0,0008; 0,0027 и 0,016%. Учитывая эти данные, для жидкой меди следует откорректировать уравнение (12.2) для растворов углерода:

$$\lg [C] = -7270/T + 1,636 \quad (1358-2836 \text{ K}); \quad \Delta G_f^\circ = 139\,200 - 31,3T. \quad (12.3)$$

Из уравнения (12.3) получим  $[C] = 0,0002\%$  (ат.) при температуре плавления меди и 0,12% (ат.) углерода при температуре кипения меди. В то время как растворимость углерода в твердой меди при температуре плавления по уравнению (12.1) равна 0,034% (ат.), не исключено, что данные о растворимости углерода в твердой меди существенно завышены. Для растворов углерода в твердом серебре в работе [27] приведены уравнения:

$$\lg [C] = -3317/T + 1,25 \quad (1053-1234 \text{ K}); \quad \Delta G_f^\circ = 63\,470 + 14,23T. \quad (12.4)$$

Для растворов в жидком серебре в работе [5] приведены атомные концентрации углерода, %: 0,011; 0,023 и 0,020 при 1933, 2008 и 2213 К соответственно.

Эти данные можно описать уравнением:

$$\lg [C] = -4700/T + 0,58 \quad (1234-2436 \text{ K}); \quad \Delta G_f^\circ = 90\,000 - 11,2T, \quad (12.5)$$

где  $[C]$  — атомное содержание углерода, %.

При температуре плавления серебра по уравнению (12.4) получим 0,036% (ат.) С, по уравнению (12.5) для температур плавления и кипения соответственно получим 0,0006 и 0,04% (ат.). Для твердого серебра растворимость, по-видимому, завышена, а для жидкого — требует уточнения.

Для растворов углерода в твердом золоте, по данным [27], получено:

$$\lg [C] = -4407/T + 2,22 \quad (1083-1338 \text{ K}); \quad \Delta G_f^\circ = 84\,380 - 4,2T. \quad (12.6)$$

При температуре плавления раствор углерода в золоте по уравнению (12.6) составит 0,085% (ат.). Для жидкого золота в работе [5] указано, что при температуре кипения растворяется некоторое количество углерода [ $\leq 0,3\%$  (мас)], которое выделяется в виде графита при кристаллизации. Таким образом, как следует из изложенного, растворимость углерода в металлах группы IV — мала, а абсолютные значения требуют уточнения.

## 2. СИСТЕМЫ Zn—C, Cd—C, Hg—C

В системах Zn—C и Hg—C химическим синтезом получают карбиды  $ZnC_2$  и  $HgC_2$  [7, 27]. Для кадмия карбиды не получены и химическим синтезом. При температурах кипения цинка (1180 К) и кадмия (1040 К) растворимость углерода мала и экспериментальные данные отсутствуют. Газообразные соединения этих элементов не обнаружены.

## Глава 13

### СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА С УГЛЕРОДОМ

Класс углеводородных соединений включает многочисленные соединения групп:  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n+1}$ ,  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_n$  и др.; число атомов  $n$  в молекулах углеводородов может быть очень большим. Ниже рассмотрены лишь угле-

ТАБЛИЦА 13.1

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ [28]

Константы	Температура, К						
	298	500	800	1000	1500	2000	3000
$-\lg K_{H_2}$	71,2309	40,3209	23,0815	17,2933	9,5136	5,5820	1,6076
$-\lg p_C^\circ$	117,6033	66,8570	38,6893	29,2932	16,7723	10,5259	4,3047
$-\lg K_{CH}$	54,4104	30,4807	17,1100	12,6150	6,5726	3,5246	0,4586
$-\lg K_{CH_2}$	123,4897	69,4136	39,2105	29,0657	15,4380	8,5671	1,6436
$-\lg K_{CH_3}$	198,4142	111,5681	63,1014	46,8394	25,0297	14,0551	3,0230
$-\lg K_{C_2H}$	268,9232	150,9015	84,9861	62,8662	33,2196	18,3322	3,4356
$-\lg K_{C_2H_2}$	184,1242	105,0117	61,0187	46,3065	26,6432	16,7982	6,9601
$-\lg K_{C_2H_4}$	269,6682	153,3325	88,6205	66,9770	38,0412	23,5389	9,0241
$-\lg K_{C_2H_6}$	297,8259	168,2323	95,9735	71,7615	39,3443	23,0703	6,753
$-\lg K_{C_3H_4}$	365,6982	205,9096	116,8088	86,9551	46,9926	26,9400	6,8508
$-\lg K_{C_3H_6}$	389,9654	218,5486	122,8568	90,7630	47,7691	26,1783	4,5328
$-\lg K_{C_3H_8}$	454,5197	254,0693	142,1991	104,6894	54,4532	29,235	3,9709

водороды с числом атомов углерода в молекулах  $\leq 2$ , т. е. газы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ , для которых в работе [28] приведены константы атомизации в широком интервале температур. Некоторые константы атомизации углеводородов приведены в табл. 13.1.

Наиболее стабильным углеводородом, как показывает анализ, является метан  $\text{CH}_4$ . В табл. 13.2 приведены результаты расчетов состава газовой фазы при суммарном давлении 1 атм в условиях равновесия с углеродом по следующему уравнению:

$$p_{\text{H}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{C}_2\text{H}_6} + p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,$$

$$p_{\text{H}} + \left( \frac{1}{K'_{\text{H}_2}} + \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}^2}{K'_{\text{C}_2\text{H}_6}} \right) p_{\text{H}_2} + \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{K'_{\text{CH}_4}} p_{\text{H}} + \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}^2}{K'_{\text{C}_2\text{H}_6}} p_{\text{H}} = 1. \quad (13.1)$$

ТАБЛИЦА 13.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ  $\text{C}-\text{C}_n\text{H}_m$   
ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{CH}_4$  ( $\alpha$  — СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ)

Параметры	Температура, К						
	298	500	1000	2000	298	1000	2000
$\Sigma p = 1 \text{ атм}$				$\Sigma p = 1728 \text{ атм}$	$\Sigma p = 5,94 \times 10^4 \text{ атм}$	$\Sigma p = 1,63 \times 10^5 \text{ атм}$	
$-\lg p_{\text{C}}$	117,6033	66,857	29,293	10,526	117,6033	29,293	10,526
$-\lg p_{\text{H}}$	37,830	21,0133	8,452	2,792	36,0206	7,2027	0,673
$-\lg p_{\text{H}_2}$	4,429	1,706	0,388	0,002	2,8102	-2,888	-4,236
$-\lg p_{\text{CH}_4}$	100,993	57,390	25,511	9,793	100,214	23,881	7,674
$-\lg p_{\text{CH}_2}$	69,773	39,470	17,893	7,543	68,155	14,633	3,305
$-\lg p_{\text{CH}_3}$	32,679	18,329	7,810	4,847	30,251	4,062	-1,510
$-\lg p_{\text{C}_2\text{H}_6}$	0,000	0,009	0,235	3,342	-3,2375	-4,7623	-5,114
$-\lg p_{\text{C}_2\text{H}_4}$	88,812	49,716	20,732	7,046	88,103	19,483	4,927
$-\lg p_{\text{C}_2\text{H}_2}$	41,198	22,408	8,449	3,097	39,580	6,015	-1,141
$-\lg p_{\text{C}_2\text{H}}$	50,870	28,522	12,181	6,355	48,443	8,433	0,000
$-\lg p_{\text{C}_3\text{H}_8}$	20,828	11,858	5,439	5,580	17,591	0,442	-3,196
$-\lg p_{\text{C}_2\text{H}_5}$	34,391	20,232	10,083	8,834	30,344	3,837	-1,761
$-\lg p_{\text{C}_2\text{H}_6}$	7,666	5,725	4,609	8,569	2,8105	-2,888	-4,145
Объемный состав, %:							
H	—	—	—	0,16	—	—	—
H <sub>2</sub>	0,004	2,00	41,28	99,71	$9 \cdot 10^{-5}$	1,30	10,57
CH <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	0,02
CH <sub>4</sub>	100,0	98,00	58,72	0,05	100,00	97,40	79,83
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	0,08	—	—	0,01
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	0,96
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	0,04
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,002	—	$9 \cdot 10^{-5}$	1,30	8,57
$-\lg \alpha$	4,730	2,007	0,583	0,00043	5,747	1,585	0,713

Другими компонентами газовой фазы, как видно из табл. 13.2, можно пренебречь, так как их концентрация в газовой фазе  $< 0,01\%$ . Как следует из табл. 13.2, основными реакциями диссоциации  $\text{CH}_4$  являются: 1)  $\text{CH}_4 = \text{C}_{\text{гр}} + 2\text{H}_2$ ; 2)  $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ .

При этом реакция 1 получает существенно большее развитие, чем реакция 2. Как следует из табл. 13.2, в газовой фазе при  $\Sigma p = 1$  атм даже при 298 К обеспечивается давление насыщенного пара углерода, поскольку  $\{\Sigma p_{\text{H}}/\Sigma p_{\text{C}}\}$  существенно больше 4 (отношения этих компонентов в метане). Следовательно, избыточный углерод способен выделяться в конденсированном состоянии в виде графита. Однако при низких температурах этот процесс заторможен и, по-видимому, не получает существенного развития. Повышение суммарного давления газовой фазы тормозит реакцию 1 и не должно влиять на равновесие реакции 2. По этой причине при высоких давлениях газовой фазы может наступить момент, при котором выделение углерода в виде графита может оказаться термодинамически невозможным. Этот момент наступает тогда, когда весь водород будет продуктом реакции 2, т. е. в газовой фазе будет выполняться равенство  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ .

Выражая  $p_{\text{H}_2}$  и  $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$  через константы получим:

$$p_{\text{CH}_4} = K'_{\text{C}_2\text{H}_6}/K'_{\text{H}_2} K'_{\text{CH}_4} p_{\text{C}}^2. \quad (13.2)$$

Уравнение (13.2) использовано до 1000 К. Результаты расчета состава газовой фазы с применением уравнения (13.2) для 298 и 1000 К приведены в табл. 13.2. Как видно из этих данных, критические давления, выше которых при диссоциации  $\text{CH}_4$  не имеет места выделение фазы графита при 298 и 1000 К, составляют 1,7 и 59 кбар. Для суммарного давления газовой фазы в интервале 298—1000 К получим:

$$\lg \Sigma p = -653/T + 5,426. \quad (13.3)$$

При 2000 К в продуктах диссоциации  $\text{CH}_4$  следует ожидать не только  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ , а также  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , возможно  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Балансовое уравнение имеет вид:

$$p_{\text{H}_2} = 3p_{\text{C}_2\text{H}_2} + 2p_{\text{C}_2\text{H}_4} + p_{\text{C}_2\text{H}_6} + 1,5p_{\text{C}_2\text{H}_5} + 0,5p_{\text{CH}_3}.$$

Выражая  $p_{\text{H}} = (p_{\text{C}_2\text{H}_6} K'_{\text{C}_2\text{H}_6})^{1/2}/p_{\text{C}}^2$  и  $p_{\text{H}_2} = K'_{\text{C}_2\text{H}_6} p_{\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_6}/K'_{\text{H}_2} p_{\text{C}}^2$ , а также  $p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ,  $p_{\text{C}_2\text{H}_5}$ ,  $p_{\text{CH}_3}$  и  $p_{\text{CH}_4}$  через константы и  $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ , получим уравнение относительно  $p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ , решая которое для 2000 К получили результаты, приведенные в табл. 13.2. Как видно из табл. 13.2, критическое суммарное давление для  $\text{CH}_4$  при 2000 К составляет 163 кбар.

Из табл. 13.2 следует, что конгруэнтно диссоциирует только  $\text{CH}_4$  при суммарных давлениях в несколько кбар. Остальные углеводороды, приведенные в табл. 13.1, разлагаются с выделением графита.

В справочниках чаще приводят константы равновесия и энергии Гиббса образования химических соединений из компонентов в стандартных состояниях.

Для углеводородов, например  $\text{CH}_4$ , это реакция

$$\text{C}_{\text{гр}} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4(\text{г}); K_{\text{CH}_4} = p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2.$$

Переход к константам атомизации включает  $\text{C}_{\text{гр}} = \text{C}_{\text{гр}}$ ,  $K_{\text{C}} = 1/p_{\text{C}}^2$ ;  $4\text{H} = 2\text{H}_2$ ;  $K_{4\text{H}} = p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{H}}^4 = 1/K_{\text{H}_2}^2$ .

Суммируя, получим  $\text{C}_{\text{гр}} + 4\text{H} = \text{CH}_4(\text{г})$ ;  $K_{\Sigma} = p_{\text{CH}_4}/p_{\text{C}}^2 p_{\text{H}}^4 = K_{\text{CH}_4}/p_{\text{C}}^2 K_{\text{H}_2}^2 = 1/K'_{\text{CH}_4}$ , или для констант образования углеводородов из компонентов в стандартных состояниях по данным о константах атомизации получим:

$$K_{\text{C}_n\text{H}_m} = p_{\text{C}_n\text{H}_m}^m / K_{\text{C}_n\text{H}_m}^m, \quad (13.4)$$

где  $K_{\text{C}_n\text{H}_m}$  — константа атомизации;  $K_{\text{C}_n\text{H}_m}$  — константа образования хими-



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ В—С И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
ПРИ РАВНОВЕСИИ В,С—С

Параметры	Температура, К						
	298,15	1000	1500	2000	2348	2700	2743
<i>Система В—С</i>							
$-\lg p_B^L \cdot p_C$	493,549	119,307	66,335	39,956	28,299	19,625	18,720
$-\lg p_C^L$	117,603	29,293	16,782	10,526	7,759	5,684	5,467
$-\lg p_B^L$	91,300	21,724	11,900	7,017	4,861	3,401	3,249
$-\lg p_C^L \cdot p_B^L$	482,803	116,190	64,370	38,596	27,203	19,288	18,463
$-\lg a_C \cdot a_B$	10,7455	3,118	1,965	1,3604	1,096	0,836	0,257
$-\lg a_B (a_C = 1)$	2,6864	0,7794	0,4913	0,3401	0,274	0,0841	0,0116
$-\Delta G_{T,B,C}^L$	61339	59690	56439	52092	49270	17390	13490
$-\lg K_{B_2}^L$	46,007	9,723	4,566	1,990	0,848	—0,006	—0,094
$-\lg K_{C_2}^L$	99,457	25,297	14,731	9,429	7,066	5,294	5,108
$-\lg K_{BC}^L$	217,161	55,606	32,566	21,005	15,849	11,979	11,574
$-\lg K_{B_2C}^L$	74,356	18,301	10,292	6,270	4,478	3,135	2,994
$-\lg K_{BC_2}^L$	199,425	50,582	29,412	18,812	14,096	10,560	10,191
$-\lg K_{B_2C_2}^L$	174,499	42,928	24,217	14,851	10,734	7,560	7,233
<i>Равновесие В,С—С</i>							
$-\lg p_{C_2}^L$	135,749	33,289	18,833	11,623	8,452	6,073	5,826
$-\lg p_{C_3}^L$	135,648	32,273	17,780	10,573	7,428	5,072	4,827
$-\lg p_B$	93,986	22,503	12,391	7,357	5,135	3,485	3,313
$-\lg p_{B_2}$	141,965	35,283	20,217	12,724	9,422	6,976	6,720
$-\lg p_{BC}$	137,233	33,495	18,881	11,613	8,416	6,034	5,786
$-\lg p_{B_2C}$	129,767	30,507	16,543	9,597	6,557	4,292	4,056

Продолжение табл. 14.1

Параметры	Температура, К						
	298,15	1000	1500	2000	2348	2700	2743
$-\lg p_{B_2C}$	131,076	31,371	17,347	10,389	7,295	5,094	4,860
$-\lg p_{BC_2}$	93,986	22,503	12,391	7,354	5,112	3,399	3,215
Объемный состав, %:							
В	100,00	100,00	99,99	99,20	94,94	82,07	79,77
BC <sub>2</sub>	—	—	0,007	0,57	3,59	12,80	14,42
B <sub>2</sub> C	—	—	—	0,09	0,66	2,02	2,26
B <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,005	0,03	0,03
BC	—	—	—	0,005	0,05	0,23	0,27
C	—	—	0,004	0,07	0,23	0,52	0,56
C <sub>2</sub>	—	—	—	0,005	0,045	0,21	0,24
C <sub>3</sub>	—	—	—	0,06	0,48	2,12	2,44
{B/C}	—	—	5020	66,73	10,34	2,821	2,493

углеродом и насыщенные давления пара углерода в табл. 14.1 приведены по данным [28].

Кроме того, в табл. 14.1 приведены результаты расчетов параметров и состава газовой фазы над системой  $B_4C-C$ . Как следует из табл. 14.1, отношение  $\{B/C\}$  в газовой фазе при  $T < 2348$  К существенно больше, чем в карбиде бора, что свидетельствует о конденсатном характере диссоциации карбида бора при этих температурах. Однако при 2700 К это отношение  $\{B/C\} < \{B/C\} = 4$ . Отсюда следует, что в интервале 2348—2700 К диссоциация  $B_4C$  приобретает конгруэнтный характер. По данным таблицы для  $\{B/C\}$  в интервале 2348—2700 К получим:

$$\lg\{B/C\} = 10\,160/T - 3,313. \quad (14.2)$$

Из уравнения (14.2)  $\{B/C\} = 4$  при  $T = 2595$  К. Следовательно, при  $T > 2595$  диссоциация карбида бора приобретает конгруэнтный характер. По диаграмме состояния системы  $B-C$  [6] (рис. 14.1) карбид  $B_4C$  имеет широкую область гомогенности [от 10 до 20% (ат.) C]. Однако из приведенных выше расчетов следует, что при температурах до 2600 К наиболее стабильным является карбид  $B_4C$  стехиометрического состава  $\{B/C\} = 4$ .

Как показывают результаты расчета равновесия  $B_4C-C$ , приведенные в табл. 14.1, при температурах  $> 2600$  К можно ожидать некоторого смещения состава  $B_4C$  в сторону обогащения бором в области гомогенности. Вероятность этого явления показывает и диаграмма состояния системы  $B-C$ . Максимальная температура плавления карбида  $B_4C$  соответствует 18,5% (ат.) C, а не 20% (ат.) C.

Газовая фаза при  $T < 2000$  К состоит из атомов бора:

$$\lg \Sigma p = \lg p_B = -30\,544/T + 7,823. \quad (14.3)$$

В интервале 2000—2348 в газовой фазе наряду с бором появляются  $BC_2$ ,  $B_2C$ ,  $C_3$  и C:

$$\lg \Sigma p = -30\,254/T + 7,773. \quad (14.4)$$

В интервале 2348—2743 К

$$\lg \Sigma p = -30\,931/T + 8,061. \quad (14.5)$$

Согласно уравнению (14.2), при температуре 2600 К, соответствующей минимальной температуре конгруэнтного перехода  $B_4C$  в газовую фазу, суммарное давление по уравнению (14.5) равно  $\lg \Sigma p = -3,836$ .

Балансовое уравнение для конгруэнтного испарения  $B_4C$  имеет вид:

$$p_B + 2p_{B_2} = 4p_C + 8p_{C_2} + 12p_{C_3} + 7p_{BC_2} + 3p_{B_2C} + 2p_{B_2C_2}. \quad (14.6)$$

Выразив  $p_C = K/p_B$  ( $K = p_B/p_C$  по табл. 14.1), получим:

$$p_{C_2} = K^2/K'_{C_2} p_B^2; \quad p_{C_3} = K^3/K'_{C_3} p_B^3; \quad p_{BC_2} = K^2/K'_{BC_2} p_B^2; \quad p_{B_2C} = K/K'_{B_2C} p_B; \quad p_{B_2C_2} = K/K'_{B_2C_2} p_B^2; \quad p_{B_2} = p_B^2/K'_{B_2}.$$

Тогда

$$p_B + 2p_B^2/K'_{B_2} = 12K^3/K'_{C_3} p_B^3 + 8K^2/K'_{C_2} p_B^2 + 7K^2/K'_{BC_2} p_B^2 + 4K/K'_{B_2C} p_B + 2K/K'_{B_2C_2} p_B^2, \quad (14.7)$$

или если учитывать только основные компоненты газовой фазы:  $B$ ,  $BC_2$ ,  $B_2C$  и  $C_3$ , получим

$$p_B \approx 12K^3/K'_{C_3} p_B^3 + 7K^2/K'_{BC_2} p_B^2 + 2K/K'_{B_2C} p_B^2; \quad p_B^3 \approx 12K^3/K'_{C_3} + (7K^2/K'_{BC_2}) p_B^2 + (2K/K'_{B_2C} p_B^2). \quad (14.8)$$

Для 2743 К уравнение (14.7) имеет вид:

$$p_B^3 + 10^{0,207} \cdot p_B^4 = 10^{-43,507} + 10^{-26,404} \cdot p_B^5 + 10^{-11,186} \cdot p_B^6 + 10^{-31,429} \cdot p_B^7 + 10^{-18,118} \cdot p_B^8 + 10^{-15,249} \cdot p_B^9.$$

Решая это уравнение, получим:

Компоненты	B	B <sub>2</sub>	C	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	BC
—lg p <sub>i</sub>	3,285	6,664	5,580	6,052	5,166	6,571
i, %	86,82	0,03	0,44	0,15	1,14	0,05
Компоненты	BC <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> C	Σ	{B/C}		
—lg p <sub>i</sub>	4,254	4,913	3,2236	—		
i, %	9,32	2,04	100,0	4,00		

По диаграмме состояния системы  $B-C$  карбид  $B_4C$  при температурах, близких к температуре плавления этого карбида, имеет область гомогенности в области отношений  $y = [C/B]$  от 0,111 до 0,248 [6]. Учитывая, что активность углерода в области гомогенности карбида бора изменяется от 0,55 до 1 для 2743 К, получим уравнение:

$$\lg a_C = 5,524y^2 - 0,321. \quad (14.9)$$

По данным приведенного расчета состава газовой фазы над  $B_4C$  при 2743 К при конгруэнтном испарении  $\lg a_C = -0,113$ . Отсюда по уравнению (14.9)  $y = 0,194$ , что соответствует содержанию углерода в карбиде в области гомогенности 16,3% (ат.).

При высоких температурах расплавы системы  $B-C$  можно рассматривать как идеальные растворы, т. е. можно использовать балансовое уравнение

$$\{B/C\} = \Sigma p_B / \Sigma p_C = x_B / (1 - x_B); \quad (14.10)$$

$$(1 - x_B) \Sigma p_B = x_B \Sigma p_C.$$

В развернутом виде уравнение (14.10) получим:

$$p_B + 2p_{B_2} + p_{BC_2} + p_{B_2C} + 2p_{BC_2} + 2p_{B_2C} = x_B (p_B + 2p_{B_2} + 2p_{BC_2} + 3p_{B_2C} + 3p_{B_2C_2} + p_C + 2p_{C_2} + 3p_{C_3}). \quad (14.11)$$

Уравнение (14.11) с учетом констант молекулярной идеальности раствора решается методом итераций.

Например, при 4000 К, решая уравнение (14.11), получим, что азеотропный расплав в системе  $B-C$  имеет состав 14% (ат.) C. Газовая фаза при этом имеет следующий состав:

Компоненты	B	B <sub>2</sub>	C	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	BC	BC <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> C	Σ
—lg p <sub>i</sub>	0,352	2,544	2,079	2,615	2,680	2,197	1,619	1,998	0,301
i, % (объемн.)	88,87	0,57	1,67	0,39	0,42	1,27	4,81	2,00	100,00

Для суммарного давления газовой фазы при конгруэнтном испарении расплава  $B-C$  получим:

$$\lg \Sigma p_{B-C} = -25\,513/T + 6,077. \quad (14.12)$$

Температура кипения расплава по уравнению (14.12) 4200 К, т. е. на 14 К выше  $T_{кип}$  бора. Однако, по данным [39],  $T_{кип}$  бора равна 4275 К. Отсюда температура кипения азеотропного состава расплава  $[B-C]$  должна быть 4200—4300 К.

## 2. СИСТЕМА $Al-C$

Диаграмма состояния системы  $Al-C$  приведена на рис. 14.2. В системе  $Al-C$  образуется карбид  $Al_4C_3$  и газообразные соединения  $AlC$ ,  $AlC_2$  и  $Al_2C_2$ . Растворимость углерода в алюминии, по данным [27], % (ат.):



$$\lg [C] = -18\,000/T + 8,9 \quad (1283-2273 \text{ K}). \quad (14.13)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании карбида  $\text{Al}_4\text{C}_3$  из компонентов в стандартных состояниях, по данным [27], составляет:

$$\Delta G_T^\circ = -215\,894 + 41,42T; \lg K = -11\,276/T + 2,163 \quad (298-933 \text{ K});$$

$$\Delta G_T^\circ = -266\,102 + 96,65T; \lg K = -13\,899/T + 5,048 \quad (933-2000 \text{ K});$$

по данным [26]:

$$\Delta G_T^\circ = -264\,972 + 95,06T; \lg K = -13\,840/T + 4,965 \quad (933-2273 \text{ K});$$

по данным [28]:

$$\Delta G_T^\circ = -208\,024 + 44,17T; \lg K = -10\,865/T + 2,307 \quad (500-933,6 \text{ K});$$

$$\Delta G_T^\circ = -256\,739 + 96,34T; \lg K = -13\,410/T + 5,032 \quad (933,6-2400 \text{ K}).$$

В работе [28] приведены константы атомизации карбида  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и газообразных соединений алюминия с углеродом. Соответствующие данные приведены в табл. 14.2.  $\Delta G_T^\circ$  образования  $\text{Al}_4\text{C}_3$  из компонентов в стандартных состояниях по данным [28], приведенные выше, рассчитаны по данным о константах атомизации. В табл. 14.2 наряду с этими данными

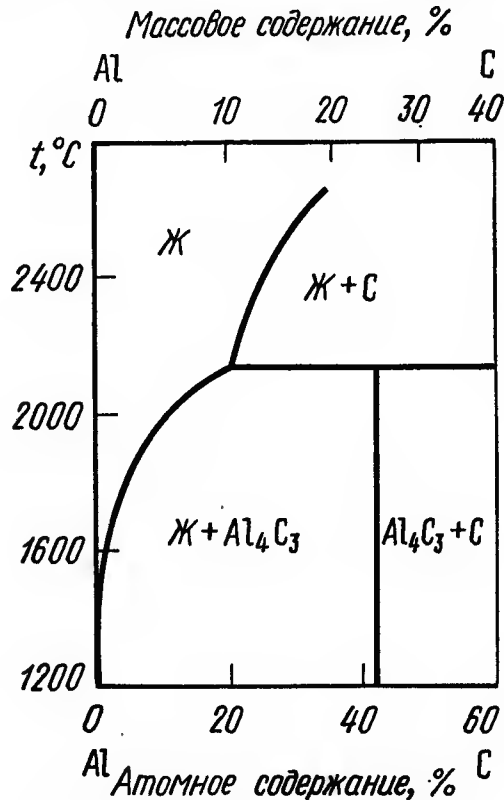


Рис. 14.2. Диаграмма состояния Al—C по данным [27]

приведены для сравнения  $\Delta G_T^\circ$  по другим справочным данным [26, 27]. Как видно из табл. 14.2, между ними имеются определенные различия. Однако эти расхождения находятся в пределах точности термодинамических констант  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

В табл. 14.3 приведены активности алюминия, рассчитанные по  $\Delta G_T^\circ$  образования  $\text{Al}_4\text{C}_3$  по данным [28], и средние из данных [26, 27] а условиях равновесия фаз  $\text{Al}_4\text{C}_3$ —C. Как видно из сопоставления этих данных, различия невелики, и для дальнейших расчетов газовой фазы приняты средние значения, по которым рассчитаны парциальные давления газовой фазы над системой  $\text{Al}_4\text{C}_3$ —C.

ТАБЛИЦА 14.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Al—C

Параметры	Температура, K						
	500	933,6	1000	1500	2000	2500	2700
$-\lg p_{\text{Al}}^\circ \cdot p_{\text{C}}^\circ$	329,425	151,100	137,472	73,762	42,131	23,333	—
$-\lg p_{\text{Al}}^\circ$	27,358	11,468	10,302	4,886	2,226	0,659	0,201
$-\lg p_{\text{C}}^\circ$	66,857	31,966	29,293	16,772	10,526	6,789	5,684
$-\lg p_{\text{Al}}^\circ \cdot p_{\text{C}}^\circ$	310,001	141,769	129,088	69,859	40,481	23,001	17,854
$-\lg a_{\text{Al}}^\circ \cdot a_{\text{C}}^\circ$	19,423	9,331	8,383	3,903	1,651	0,332	—
$-\Delta G_T^\circ$ [28]	185941	166791	160507	112102	63216	15882	—
$-\Delta G_T^\circ$ [27]	195184	175878	169461	121137	72812	(24488)	(5158)
$-\Delta G_T^\circ$ [26]	—	176233	169920	122390	74860	(27330)	(8319)
$-\lg K'_{\text{Al}_2}$	12,658	4,457	3,831	0,911	—0,535	—1,391	—1,643
$-\lg K'_{\text{C}_2}$	56,842	27,546	25,297	14,731	9,429	6,270	5,294
$-\lg K'_{\text{C}_3}$	124,391	60,511	55,606	32,566	21,005	14,066	11,979
$-\lg K'_{\text{AlC}}$	33,013	15,206	13,838	7,407	4,182	2,248	1,677
$-\lg K'_{\text{AlC}_2}$	100,590	48,115	44,091	25,210	15,757	10,081	8,398
$-\lg K'_{\text{Al}_2\text{C}_2}$	140,699	66,388	60,695	34,003	20,661	12,661	10,292

ТАБЛИЦА 14.3

ПАРАМЕТРЫ И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ  $\text{Al}_4\text{C}_3$ —C

Параметры	Температура, K						
	500	933,6	1000	1500	2000	2500	2700
$-\lg a_{\text{Al}}$ [28]	4,856	2,333	2,096	0,976	0,413	0,084	—
$-\lg a_{\text{Al}}$ [26,27]	5,097	2,462	2,216	1,060	0,482	0,135	0,032
$-\lg a_{\text{Al(ср)}}$	4,977	2,398	2,156	1,017	0,448	0,110	(0,032)
$-\lg p_{\text{Al}}$	32,335	13,866	12,458	5,903	2,674	0,769	(0,233)
$-\lg p_{\text{Al}_2}$	52,012	23,275	21,085	10,895	5,883	2,929	(2,109)
$-\lg p_{\text{C}}^\circ$	66,857	31,966	29,293	16,772	10,526	6,789	5,684
$-\lg p_{\text{C}_2}^\circ$	76,872	36,386	33,289	18,813	11,623	7,337	6,073
$-\lg p_{\text{C}_3}^\circ$	76,180	34,237	32,274	17,751	10,573	6,320	5,072
$-\lg p_{\text{AlC}}$	66,179	30,626	27,913	15,268	9,018	5,310	(4,240)
$-\lg p_{\text{AlC}_2}$	65,459	29,683	26,953	14,237	7,969	4,265	(3,203)

Параметры	Температура, К						
	500	933,6	1000	1500	2000	2500	2700
$-\lg p_{\text{Al}_2\text{C}_3}$	57,685	25,296	22,807	11,347	5,739	2,455	(1,542)
$-\lg \Sigma p$	32,355	13,866	12,458	5,903	2,673	0,757	(0,206)
Объемный состав, %:							
Al	100,00	100,00	100,00	100,00	99,85	97,29	(94,02)
Al <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,06	0,67	(1,25)
Al <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,09	2,01	(4,62)
AlC <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0,03	(0,10)
AlC	—	—	—	—	—	—	(0,01)
{Al/C}	—	—	—	—	560	25	11

Как видно из табл. 14.3, газовая фаза над рассматриваемой системой до 2000 К содержит лишь пары алюминия и при 2500 К углеродсодержащие компоненты газовой фазы составляют лишь 2%. При 2700 К константы рассчитаны при экстраполяции данных [26, 27] без учета вероятного плавления карбида Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Для суммарного давления газовой фазы в интервале 2500—2700 К

$$\lg \Sigma p = -18\,596/T + 6,682, \quad (14.12)$$

и температура кипения оценивается равной 2783 К. В действительности она может быть несколько выше. Основным примесным элементом к парам алюминия является Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Это соединение в газовой фазе над карбидом идентифицировано экспериментально [27, 40].

Элементы галлий, индий, таллий карбидов не образуют [5, 7]. Отмечается очень малая растворимость углерода в указанных металлах.

## Глава 15

### СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IVB С УГЛЕРОДОМ

#### 1. СИСТЕМА Si—C

Диаграмма состояния системы Si—C приведена на рис. 15.1. В конденсированном состоянии образуется один карбид SiC, а в газообразном состоянии известны серия соединений кремния с углеродом (SiC, Si<sub>2</sub>C, SiC<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>C, Si<sub>2</sub>C<sub>3</sub>). Кроме того, и кремний, и углерод дают в газовой фазе молекулы: Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, Si<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub>. Термодинамические константы газообразных компонентов системы Si—C приведены в табл. 15.1 по данным [28] для Si, Si<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, C, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, SiC, SiC<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>C. Константы диссоциации Si<sub>3</sub>C и Si<sub>2</sub>C<sub>3</sub> рассчитаны по энергиям диссоциации [1] согласно уравнениям (1.38) и (1.39). При D<sub>0</sub>, равном 1397,5 и 2301,2 кДж/моль соответственно для Si<sub>3</sub>C и Si<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, получено:

$$\lg K'_{\text{Si}_3\text{C}} = -74\,582/T + 19,894; \quad (15.1)$$

$$\lg K'_{\text{Si}_2\text{C}_3} = -122\,323/T + 28,912. \quad (15.2)$$

Уравнения (15.1) и (15.2) для интервала 1000—3000 К могут быть использованы и за пределами этого интервала. Значения изменений энергии Гиббса при образовании карбида SiC из компонентов в стандартных состояниях по данным разных авторов [12, 15, 26, 27] различаются. Величину  $\Delta G_T^\circ$  образования SiC по реакции  $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$  можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta G_T^\circ = RT (\ln K'_{\text{SiC}} p_{\text{SiC}}^\circ - \ln p_{\text{Si}}^\circ p_{\text{C}}^\circ), \quad (15.3)$$

например, по данным [28]. Однако в работе [28] имеются неточности для  $p_{\text{SiC}}^\circ$ . Так при температуре плавления карбида 3103 К давление  $p_{\text{SiC}}^\circ$  скачкообразно изменяется в четыре раза. В табл. 15.1 приведены энергии Гиббса образования и константы реакции для карбида кремния по данным [11, 19, 28]. Существенное отличие данных [28] от данных [11] и [19] в характере функций  $\Delta G_T^\circ$  от температуры в интервале 298—1690 К. Учитывая относительно небольшие различия  $\Delta G_T^\circ$  и  $\lg a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{C}}$  по данным всех трех источников, для дальнейших расчетов приняты данные [19].

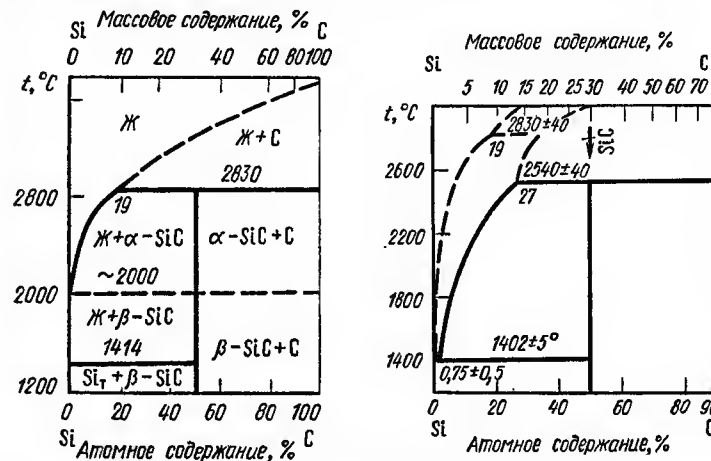


Рис. 15.1. Диаграмма состояния Si—C по данным [27] (а) и [22] (б)

В табл. 15.2 приведены результаты расчета состава газовой фазы над карбидом кремния, диссоциация которого при температурах  $\leq 2900$  К вследствие больших различий давлений насыщенных паров кремния и углерода имеет конденсатный характер, т. е. при диссоциации SiC вследствие очень малой растворимости углерода в кремнии соответствует равновесию  $\text{SiC} = \text{C}$ .

Из табл. 15.2 следует, что при температурах  $< 2900$  К соотношение кремния и углерода в газовой фазе  $> 1$  и, следовательно, диссоциация карбида SiC протекает с образованием углерода в конденсированном состоянии. В интервале 2500—2900 К  $\{\text{Si}/\text{C}\} = 1$ . Если принять для этого отношения функцию  $\lg \{\text{Si}/\text{C}\} = A/T + B$ , то для интервала 2500—2900 К получим:

$$\lg \{\text{Si}/\text{C}\} = 3190/T - 1,1164. \quad (15.4)$$

Из уравнения (15.4) следует, что минимальная температура конгруэнтного испарения SiC равна 2857 К. Для суммарного давления газовой фазы над системой Si—C по табл. 15.2 получим:

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ СИ—С

[illegible]

**ТАБЛИЦА 15.2**

# СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИ РАВНОВЕСИИ SiC—C

Параметры	Температура, К									
	1000	1690	2000	2500	2900	2900 <sup>1</sup>	3103	3103 <sup>2</sup>	3500 <sup>3</sup>	
—lg $a_{Si}$	3,416	1,858	1,267	0,627	0,282	0,261	0,140	0,075	0,301	
—lg $p_{Si}$	19,173	8,104	5,634	2,957	1,494	1,473	0,897	0,832	0,322	
—lg $p_{Si_2}$	26,481	11,520	8,187	4,585	2,628	2,586	1,832	1,702	1,327	
—lg $p_{Si_3}$	32,737	14,728	10,722	6,387	4,027	3,964	3,061	2,866	2,672	
—lg $p_{SiC}$	29,293	13,961	10,526	6,789	4,732	4,753	3,894	3,959	2,439	
—lg $p_{C_3}$	32,274	14,521	10,573	6,320	4,008	4,063	3,062	3,265	1,555	
—lg $p_{SiC}$	31,366	14,306	10,507	6,392	4,143	4,143	3,228	3,228	2,142	
—lg $p_{Si_2C_3}$	24,777	9,993	6,713	3,173	1,243	1,264	0,460	0,525	—0,415	
—lg $p_{Si_2C}$	24,827	10,353	7,149	3,698	1,826	1,805	1,064	0,999	0,613	
—lg $p_{Si_3C}$	32,124	14,036	10,031	5,721	3,390	3,348	2,444	2,314	2,090	
—lg $p_{Si_2C_3}$	32,814	14,623	10,596	6,264	3,916	3,937	2,967	3,032	2,223	
—lg $\Sigma p$	19,173	8,096	5,586	2,698	0,969	0,970	0,235	0,241	—0,535* <sup>3</sup>	
Объемный состав, %:										
Si	100,00	98,14	89,55	55,04	29,88	31,39	21,79	25,64	13,90	
Si <sub>2</sub>	—	0,04	0,25	1,30	2,19	2,42	2,53	3,46	1,37	
Si <sub>3</sub>	—	—	—	0,02	0,09	0,10	0,15	0,24	0,06	
C	—	—	—	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,08	
C <sub>3</sub>	—	—	—	0,02	0,09	0,08	0,15	0,09	0,81	
SiC	—	—	—	0,02	0,07	0,07	0,10	0,10	0,21	
SiC <sub>2</sub>	—	1,27	7,47	33,47	53,26	50,79	59,61	51,98	75,87	
—Si <sub>3</sub> C	—	0,55	2,73	9,99	13,91	14,61	14,84	17,45	7,12	



$$\lg [C] = -6630/T + 3,195 \quad (1210-2500 \text{ K}), \quad (15.10)$$

где  $[C]$  — атомное содержание углерода, %.

Энергии диссоциации газообразных соединений [25] приведены ниже:

Соединение	GeC	GeC <sub>2</sub>	Ge <sub>2</sub> C	Ge <sub>3</sub> C
$D_0$ , кДж/моль	454,106	1188,872	918,279	1249,271

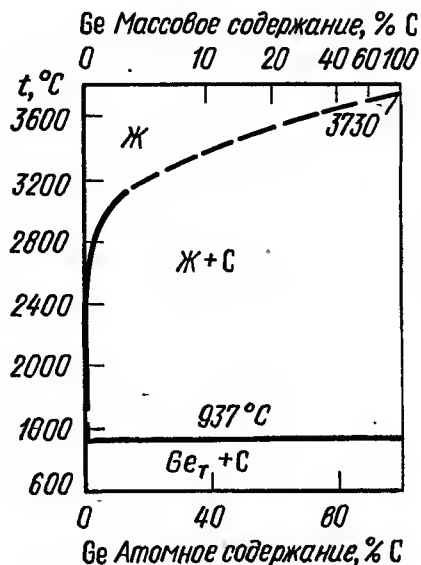


Рис. 15.2. Диаграмма состояния Ge—C

ТАБЛИЦА 15.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ge—C

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1210,4	1500	2000	2500	3000
$-\lg p_{\text{Ge}}^{\circ}$	57,996	12,136	8,743	5,944	3,034	1,299	0,1505
$-\lg K'_{\text{Ge}_2}$	41,301	8,920	6,543	4,190	1,792	0,335	—0,647
$-\lg K'_{\text{Ge}_3}$	—	20,24	14,61	9,44	4,05	0,81	—1,36
$-\lg K'_{\text{Ge}_4}$	—	31,94	23,12	15,02	6,56	1,49	—1,90
$-\lg p_{\text{C}}^{\circ}$	117,603	29,293	22,769	16,772	10,526	6,789	4,305
$-\lg p_{\text{C}_2}^{\circ}$	135,749	33,289	25,757	18,813	11,623	7,337	4,499
$-\lg p_{\text{C}_3}^{\circ}$	135,649	32,274	25,543	17,751	10,573	6,320	3,522
$-\lg K'_{\text{GeC}}$	75,906	18,510	14,272	10,383	6,319	3,881	2,255
$-\lg K'_{\text{GeC}_2}$	198,467	49,587	38,593	28,505	17,965	11,640	7,424
$-\lg K'_{\text{Ge}_2\text{C}}$	151,714	36,094	27,556	19,722	11,536	6,624	3,350
$-\lg K'_{\text{Ge}_3\text{C}}$	204,648	47,298	35,679	25,017	13,877	7,192	2,736

Уравнения для констант атомизации двух-, трех-, четырехатомных газообразных молекул [см. уравнения (1.35), (1.37), (1.38)] имеют вид:

$$\lg K'_{\text{GeC}} = -24\,382/T + 5,872; \quad (15.11)$$

$$\lg K'_{\text{GeC}_2} = -63\,245/T + 13,658; \quad (15.12)$$

$$\lg K'_{\text{Ge}_2\text{C}} = -49\,116/T + 13,022; \quad (15.13)$$

$$\lg K'_{\text{Ge}_3\text{C}} = -66\,843/T + 19,545. \quad (15.14)$$

Германий в газовой фазе, кроме атомарного пара, образует двух-, четырехатомные молекулы. Термодинамические константы системы Ge—C приведены в табл. 15.3.

Поскольку растворимость углерода в германии как в твердом, так и в жидком состоянии мала и лишь при температуре кипения германия, согласно уравнению (15.10), достигает  $x_{\text{C}} \approx 0,1$ . Рассмотрим равновесие системы Ge—C с газовой фазой, условие принимая активности и углерода, и германия равными 1, в интервале 1000—3000 К. Результаты расчета приведены в табл. 15.4.

ТАБЛИЦА 15.4

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НАД СИСТЕМОЙ Ge—C

Параметры	Температура, К					
	1000	1210,4	1500	2000	2500	3000
$-\lg p_{\text{GeC}}$	22,920	17,240	12,333	7,241	4,207	2,200
$-\lg p_{\text{Ge}}^{\circ}$	12,136	8,723	5,944	3,034	1,299	0,1505
$-\lg p_{\text{Ge}_2}^{\circ}$	15,363	10,943	7,699	4,276	2,263	0,948
$-\lg p_{\text{Ge}_3}^{\circ}$	16,169	11,618	8,392	5,051	3,088	1,812
$-\lg p_{\text{Ge}_4}^{\circ}$	16,605	11,851	8,756	5,575	3,707	2,502
$-\lg p_{\text{C}}^{\circ}$	29,293	22,769	16,772	10,526	6,789	4,305
$-\lg p_{\text{C}_2}^{\circ}$	32,274	25,543	17,751	10,573	6,320	3,522
$-\lg p_{\text{GeC}_2}$	21,136	15,689	10,984	6,121	3,236	1,336
$-\lg p_{\text{Ge}_2\text{C}}$	17,472	12,669	8,939	5,057	2,763	1,256
$-\lg p_{\text{Ge}_3\text{C}}$	18,404	13,319	9,588	5,750	3,494	2,020
$-\lg \Sigma p$	12,136	8,739	5,934	2,999	1,226	0,019
Объемный состав, %:						
Ge	99,93	99,15	97,66	92,42	84,57	73,95
Ge <sub>2</sub>	0,06	0,63	1,72	5,29	9,19	11,79
Ge <sub>3</sub>	0,009	0,13	0,35	0,89	1,38	1,61
Ge <sub>4</sub>	0,003	0,08	0,15	0,27	0,33	0,33
C <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0,03
GeC	—	—	—	0,01	0,10	0,66
GeC <sub>2</sub>	—	—	—	0,07	0,98	4,82
Ge <sub>2</sub> C	—	0,01	0,10	0,87	2,71	5,80
Ge <sub>3</sub> C	—	0,003	0,02	0,18	0,54	1,00
{Ge/C}	$1,88 \cdot 10^5$	4084	860	91	21,2	7,2

Газообразные соединения германия с углеродом  $\text{Ge}_2\text{C}$ ,  $\text{GeC}_2$ ,  $\text{Ge}_3\text{C}$  и  $\text{GeC}$  появляются лишь при температурах  $>2000$  К. Для суммарного давления газовой фазы над системой  $\text{Ge}-\text{C}$  получим:

$$\lg \Sigma p = -19\,542/T + 7,406 \quad (1000-1210,4 \text{ К});$$

$$\lg \Sigma p = -17\,693/T + 5,879 \quad (1210,4-3010 \text{ К}). \quad (15.15)$$

Температура кипения системы по уравнению (15.15) составляет 3010 К (на 70 К ниже температуры кипения германия).

### 3. СИСТЕМЫ $\text{Sn}-\text{C}$ , $\text{Pb}-\text{C}$

Олово и свинец карбидов не образуют, неизвестны также и газообразные соединения этих элементов с углеродом. В работе [27] со ссылкой на работу [41] отмечается вероятность образования карбидов свинца  $\text{PbC}_2$ . Однако нет сведений о характеристиках этого химического соединения. Растворимость углерода в свинце, по данным [27], в интервале 1443—1828 К выражена формулой:

$$\lg [\text{C}] = -6430/T + 3,722, \quad (15.16)$$

где  $[\text{C}]$  — атомное содержание углерода, %.

Экстраполируя эти данные до температуры кипения свинца 2023 К, получим 3,5% (ат.), или 0,21% (мас). Данные о растворимости углерода в олове отсутствуют. Однако в работе [27] отмечается, что растворимость углерода в олове мала, но достигает значительных величин при температуре кипения олова (2876 К) [27]. Если для олова принять интерполированное значение предельной растворимости углерода в ряду германий — олово — свинец, с учетом уравнений (15.10) и (15.16), равное 6,65% (ат.), а также средних тепловой эффект растворения, то для растворимости углерода в олове получим, % (ат.):

$$\lg [\text{C}] = -6530/T + 3,094. \quad (15.17)$$

Концентрация углерода в олове по уравнению (15.17) при 1000 К составит  $3,66 \cdot 10^{-4}$  % (ат.), или  $3,7 \cdot 10^{-5}$  % (мас).

## Глава 16

### СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VB С УГЛЕРОДОМ

#### 1. СИСТЕМА $\text{N}-\text{C}$

Углерод с азотом образуют серию газообразных соединений:  $\text{CN}$ ,  $\text{NCN}$ ,  $\text{CNN}$ ,  $\text{CNC}$ ,  $\text{CCN}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_4\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{N}$ . Наиболее достоверные данные имеются лишь для  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$  [26, 28] и  $\text{C}_4\text{N}_2$  [19]. Для изомеров  $\text{NCN}$ ,  $\text{CNN}$ ,  $\text{CNC}$  и  $\text{CCN}$  термодинамические константы атомизации приведены в работе [28]. Для этих соединений, кроме  $\text{CCN}$ , в работе [19] приведены константы образования из компонентов в стандартных состояниях. Однако тепловые эффекты для этих соединений как по данным [28], так и по данным [19] определены с большими погрешностями. Для соединений  $\text{C}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_4\text{N}$  и  $\text{C}_5\text{N}$  известны лишь энергии диссоциации [21], которые определены также с существенными погрешностями. В табл. 16.1 приведены константы атомизации, рассчитанные по указанным данным.

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ  
В СИСТЕМЕ  $\text{N}-\text{C}$   $\lg K' = -A/T + B$

$\text{C}_x\text{N}_m$	$T = 298 \div 1000 \text{ К}$		$T = 1000 \div 2000 \text{ К}$		$T = 2000 \div 3500 \text{ К}$		Библио- графический источник
	A	B	A	B	A	B	
$\text{N}_2$	49514	6,450	49936	6,872	50321	7,064	[28]
$\text{CN}$	39257	6,113	39648	6,504	39905	6,632	[28]
$\text{CN}$	39525	6,110	39,915	6,500	40120	6,600	[19]
$\text{NCN}$	71260	12,926	71414	13,080	71395	13,071	[28]
$\text{NCN}$	64486	12,871	64728	13,110	64842	12,921	[19]
$\text{CNN}$	66062	12,728	66416	13,082	66439	13,094	[28]
$\text{CNN}$	56462	12,751	56884	13,151	57133	13,297	[19]
$\text{CNC}$	65489	12,765	65740	13,016	65865	13,079	[28]
$\text{CNC}$	70614	12,853	70814	13,051	70927	13,111	[19]
$\text{CCN}$	68115	12,520	68398	12,803	68516	12,862	[28]
$\text{C}_2\text{N}_2$	108315	20,573	108682	20,940	108603	20,900	[28]
$\text{C}_2\text{N}_2$	108324	20,611	108612	20,900	108996	21,093	[19]
$\text{C}_4\text{N}_2$	171549	34,830	171910	35,192	171587	35,034	[19]
$\text{C}_3\text{N}$	—	—	110201	21,496	110201	21,496	Уравнение (16.5)
$\text{C}_4\text{N}$	—	—	140680	29,727	140680	29,727	Уравнение (16.6)
$\text{C}_5\text{N}$	—	—	165507	36,334	165507	36,344	Уравнение (16.7)
$\text{C}_{\text{нас}}$	37515	8,221	37535	8,241	37327	8,138	[28]
$\text{C}_2$	31504	6,207	31736	6,439	31934	6,538	[28]
$\text{C}_2$	—	—	32003	6,199	32003	6,199	Уравнение (16.2)
$\text{C}_3$	68630	13,024	69202	13,597	69741	13,866	[28]
$\text{C}_3$	—	—	69187	13,946	69187	13,946	Уравнение (16.4)
$\text{C}_4$	95953	20,549	96336	20,931	96052	20,789	[28]
$\text{C}_4$	—	—	96584	20,886	96584	20,886	Уравнение (16.5)
$\text{C}_5$	132489	27,786	132721	28,018	132505	27,910	[28]
$\text{C}_5$	—	—	133538	29,417	133538	29,417	Уравнение (16.6)

При расчетах констант атомизации  $\text{C}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_4\text{N}$  и  $\text{C}_5\text{N}$  использованы обобщенные уравнения для четырех-, пяти- и шестиатомных молекул.

$$\lg K'_2 = -\frac{D_0 + 12\,720}{19,146T} + (92,88 + 4,3 \cdot 10^{-5} D_0)/19,146; \quad (16.1)$$

$$\lg K'_{2\text{N}} = -\frac{D_0 + 12\,050}{19,146T} + (92,05 + 4,3 \cdot 10^{-5} D_0)/19,146; \quad (16.2)$$

$$\lg K'_{2(\text{H})} = -\frac{D_0 + 15\,900}{19,146T} + (75,31 + 8,0 \cdot 10^{-5} D_0)/19,146; \quad (16.3)$$

$$\lg K'_3 = -\frac{D_0 + 22\,090}{19,146T} + (208,4 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0)/19,146; \quad (16.4)$$

$$\lg K_4' = \frac{D_0 + 30\,460}{19,146T} + (318,0 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0)/19,146; \quad (16.5)$$

$$\lg K_5' = \frac{D_0 + 40\,800}{19,146T} + (450 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0)/19,146; \quad (16.6)$$

$$\lg K_6' = \frac{D_0 + 43\,350}{19,146T} + (555 + 4,5 \cdot 10^{-5} D_0)/19,146. \quad (16.7)$$

Для констант атомизации двухатомных молекул в интервале 1000—3000 К получено три уравнения: (16.1) для кислородных, (16.2) азотных и (16.3) водородных молекул. Для трех- и шестиатомных молекул уравнения (16.4)—(16.7) являются общими.

В табл. 16.1 для сравнения приведены уравнения для констант атомизации как по данным [28], так и по данным [19]. Кроме того, приведены зависимости по обобщенным уравнениям. Удовлетворительно согласуются значения констант атомизации для CN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, в то время как для NCN, CNN, CNC расхождения велики вследствие малой точности энергий диссоциации. Уравнения (16.2)—(16.6) констант атомизации, кроме C<sub>3</sub>N, C<sub>4</sub>N, C<sub>5</sub>N применимы и для молекул углерода C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub>. Сравнение со справочными данными показывает, что отклонения не являются систематическими и находятся в пределах точности термодинамических констант этих молекул.

ТАБЛИЦА 16.2

СТАНДАРТНЫЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГАЗОВ  
В СИСТЕМЕ N—C ( $\Delta G_f^\circ = \Delta H - \Delta F^\circ T$ ), Дж/моль

Газы	$\Delta H$	$\Delta F^\circ$	$\Delta H$	$\Delta F^\circ$	$\Delta H$	$\Delta F^\circ$	Библиографический источник
	$T=298 \div 1000\text{ K}$		$T=1000 \div 2000\text{ K}$		$T=2000 \div 3500\text{ K}$		
2N	948000	123,49	956080	131,57	963450	135,25	[28]
2N	944800	120,52	956530	132,26	963180	135,20	[19]
CN	440063	102,11	437560	99,04	431280	95,90	[28]
CN	435500	102,19	432410	99,12	427170	96,51	[19]
(298—2273 K)							
CN	—	—	433460	99,62	—	—	[26]
NCN	302510	34,02	307410	38,92	311290	40,86	[28]
NCN	431610	34,46	435490	38,35	436640	43,67	[19]
CNN	401415	37,20	403100	38,89	406180	40,42	[28]
CNN	585250	36,76	585680	37,56	584240	36,47	[19]
CNC	656670	132,17	656670	132,17	651460	129,57	[28]
CNC	558550	130,46	559560	131,48	553070	128,23	[19]
CCN	606370	136,86	605760	136,24	600710	133,71	[28]
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	310700	44,72	312500	46,22	311290	45,61	[28]
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	310550	43,66	313880	47,00	305530	43,03	[19]
C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	536570	86,23	539270	88,91	536890	87,73	[19]
C	718262	157,40	718645	157,78	714660	155,81	[28]
C <sub>2</sub>	833350	195,98	829670	192,30	815910	185,43	[28]
C <sub>3</sub>	840780	222,86	830970	213,06	805720	200,43	[28]
C <sub>4</sub>	1035890	236,20	1030110	230,42	1015620	223,17	[28]
C <sub>5</sub>	1054640	255,04	1052110	252,52	1031360	242,13	[28]
C <sub>3</sub> N	518875	122,38	524064	127,55	515810	122,38	[28]
C <sub>4</sub> N	653590	122,19	659160	127,76	646925	121,71	Расчетные данные
C <sub>5</sub> N	896510	153,09	902470	159,05	886250	151,02	То же

В табл. 16.2 приведены энергии Гиббса образования рассмотренных газов из компонентов в стандартных состояниях. Хорошее согласие получено для N<sub>2</sub>=2N, CN и C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Энергии Гиббса для соединений C<sub>3</sub>N, C<sub>4</sub>N и C<sub>5</sub>N получены с учетом констант атомизации этих соединений и термодинамических констант углерода и азота.

В табл. 16.3 приведены парциальные давления компонентов и составы газовой фазы над системой N—C при суммарном давлении газовой фазы вблизи 1 атм. При расчетах состава по различающимся данным приняты наибольшие давления компонентов. Концентрация соединений углерода с азотом относительно невелика и до 2500 К в сумме составляет <0,1%. Однако, учитывая высокую токсичность этих газов, знание их концентраций представляет большой интерес и практическую необходимость. С повышением температуры до 3500 К суммарная концентрация этих соединений достигает ~10—12%.

При температурах до 2000 К основными компонентами, кроме азота молекулярного, являются C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, CN, NCN и C<sub>3</sub>N. Из них два последних компонента требуют уточнения, так как указаны по максимуму (NCN) либо по приближенному уравнению. С повышением температуры состав газовой фазы усложняется, и при 3500 К в заметных количествах в нем присутствуют почти все учтенные в расчетах химические соединения азота с углеродом. При этом значительный вклад в состав газовой фазы вносят и чисто углеродные молекулы, так как температура кипения графита ( $\Sigma p_{C_s} = 1$  атм) равна 3990 К.

При 3900 К давление углеродных компонентов насыщенного пара составляет 58% (0,58 атм), молекулярного азота 14,63% (0,147 атм), остальное углеродные соединения азота 27,4%. Доля азота, связанного в углеродные соединения, составляет ~50%. Таким образом, высокие температуры интенсифицируют процесс связывания азота в химические соединения с углеродом.

ТАБЛИЦА 16.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ N<sub>2</sub>C

Параметры	Температура, К						
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3900
—lg p <sub>N</sub>	21,532	13,180	9,048	6,532	4,860	3,680	3,336
—lg Σ p <sub>C</sub>	29,292	16,647	9,940	5,770	2,980	0,987	—0,243
—lg p <sub>C</sub>	29,293	16,772	10,526	6,789	4,305	2,539	1,459
—lg Σ p <sub>C<sub>s</sub></sub>	29,293	16,725	10,230	6,162	3,411	1,443	0,235
—lg p <sub>CN</sub>	17,681	10,006	6,254	3,988	2,494	1,450	1,195
—lg p <sub>NCN</sub>	14,023	8,605	5,995	4,365	3,296	2,571	2,892
—lg p <sub>CNN</sub>	20,642	13,090	9,368	—	5,320	—	—
—lg p <sub>CNC</sub>	19,023	11,932	8,496	6,372	4,972	4,010	4,392
—lg p <sub>CNN</sub>	28,623	18,360	13,331	—	8,277	—	—
—lg p <sub>CNC</sub>	27,394	15,917	10,276	6,839	4,590	3,018	—
—lg p <sub>CCN</sub>	29,357	12,566	7,744	4,850	2,939	1,604	1,180
—lg p <sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub></sub>	24,523	13,930	8,704	5,563	3,491	2,044	1,549
—lg p <sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub></sub>	13,908	8,386	5,747	4,107	3,034	2,309	2,643
—lg p <sub>C<sub>3</sub>N</sub>	20,706	11,225	7,021	4,315	2,537	1,307	0,953
—lg p <sub>C<sub>4</sub>N</sub>	27,751	16,208	10,539	7,143	4,914	3,369	2,829
—lg p <sub>C<sub>5</sub>N</sub>	38,824	23,036	15,298	10,608	7,552	5,421	4,529
—lg p <sub>C<sub>4</sub>N<sub>2</sub></sub>	23,522	14,128	8,657	6,632	4,767	3,477	3,547
—lg Σ p	13,661	8,174	5,420	3,536	2,024	0,807	—0,833



Продолжение табл. 16.3

Параметры	Температура, К						
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3900
Объемный состав, %:							
N	—	—	0,02	0,10	0,15	0,13	0,05
$\Sigma C_x$	—	—	—	0,24	4,11	23,10	57,95
C	—	—	—	0,06	0,52	1,85	3,46
CN	0,01	1,47	23,02	35,31	33,91	22,73	6,35
$C_3N$	—	0,09	2,51	16,63	30,71	31,59	11,09
$C_4N$	—	—	—	0,02	0,13	0,27	0,15
$C_2N_2$	56,58	61,36	47,13	26,85	9,78	3,14	0,23
$C_4N_2$	—	—	0,06	0,08	0,18	0,21	0,03
NCN	43,41	37,06	26,63	14,82	5,35	1,72	0,13
CNN	—	0,02	0,11	0,15	0,11	0,06	—
CNC	—	—	0,47	4,85	12,17	15,94	6,58
CCN	—	—	0,05	0,94	3,41	5,79	2,81
$N_2$	100,0	100,0	100,0	100,0	99,0	85,17	14,63
$N_{связ}, \%$	$2,2 \times 10^{-12}$	$6,65 \times 10^{-7}$	$2,93 \times 10^{-4}$	0,021	0,56	7,31	48,6

## 2. СИСТЕМЫ P—C, As—C, Sb—C, Bi—C

Фосфор, мышьяк, сурьма и висмут слабо растворяют углерод. Фосфор образует с углеродом газообразное соединение CP. Энергия атомизации CP определена с малой надежностью. В работе [8] приведены  $D_0 = 577 \pm 40$  кДж/моль и константы атомизации для интервала 293—6000 К, в работе [21] —  $D_0 = 510 \pm 20$  кДж/моль.

В табл. 16.4 представлены результаты расчета состава газовой фазы, равновесной с графитом для интервала 1000—3000 К.

Константы атомизации CP, по данным [8], можно выразить следующими функциями:

$$\begin{array}{lll} T, K & 298-1000 & 1000-2000 \quad 2000-4000 \\ \lg K'_{CP} & -30476/T + 5,844 & -30755/T + 6,12 \quad -30856/T + 6,178 \end{array}$$

По уравнению (16.2), учитывая  $D_0 = 577$  кДж/моль, получим:

$$\lg K'_{CP} = -30\,800/T + 6,148 (1000-3000 \text{ К}),$$

что абсолютно совпадает с уравнением по таблицам справочника. Вместе с тем если энергию атомизации принять по данным [21], то по обобщенному уравнению (16.2) получим:

$$\lg K'_{CP} = -27\,325/T + 6,00. \quad (16.8)$$

Если в расчетах газовой фазы учитывать уравнение (16.8) для константы атомизации CP, концентрация CP при 1000 К уменьшится в тысячу раз, а при 3000 К — в десять раз. Для давлений компонентов газовой фазы над системой получим:

$$\lg p_{CP} = -19\,647/T + 5,134 (1000-3000 \text{ К}); \quad \Delta G^\circ_f = 376\,160 - 98,37T;$$

$$\lg p_{P_2} = -2885/T + 0,916 (1000-3000 \text{ К});$$

$$\lg p_{P_4} = 5600/T + 5,595 (1000-3000 \text{ К}).$$

ТАБЛИЦА 16.4

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ C—P

Параметры	Температура, К				
	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg p^\circ_C$	29,293	16,772	10,526	6,789	4,305
$-\lg \Sigma p^\circ_{C_x}$	29,293	16,725	10,230	6,162	3,411
$-\lg K'_{CP}$	24,633	14,392	9,256	6,170	4,107
$-\lg p_P$	9,853	5,548	3,386	2,082	1,217
$-\lg p_{CP}$	14,513	7,928	4,656	2,701	1,415
$-\lg p_{P_2}$	1,969	0,229	0,0074	0,0056	0,046
$-\lg p_{P_3}$	5,842	3,251	2,898	2,867	2,902
$-\lg p_{P_4}$	0,0044	0,389	1,845	2,960	3,777
$-\lg \Sigma p$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Объемный состав, %:					
CP	$10^{-12,513}$	$10^{-5,93}$	0,002	0,20	3,84
P	—	—	0,04	0,82	6,06
$P_2$	1,07	59,07	98,40	98,73	89,92
$P_3$	—	0,06	0,13	0,14	0,12
$P_4$	98,93	40,87	1,43	0,11	0,02
$\Sigma C_x$	—	—	—	—	0,04

Результаты расчета согласуются с данными [19]. Химических соединений углерода с фосфором в конденсированном состоянии не обнаружено.

В системе As—C химическим путем синтезирован карбид  $AsC_3$  [7], термодинамические константы которого не установлены. Углерод практически не растворяется в мышьяке [5].

Для растворов углерода в сурьме в работе [5] приведены данные, полученные еще в 1919 г. для температур 1328, 1538 и 1600 К: 0,033; 0,068 и 0,094% (мас.) или 0,33; 0,69-и 0,95% (ат.). При этом отмечается, что температура 1327 °C (1600 К) является температурой кипения сурьмы, тогда как по современным данным температура кипения сурьмы равна 1860 К. Данные для растворов углерода в сурьме требуют уточнения.

Для растворов углерода в висмуте в работе [5] приведены насыщенные концентрации при 1023, 773, 673 и 573 К, равные 0,0052; 0,0042; 0,0035 и 0,0028% (ат.) соответственно. В работе [27] эти данные выражены уравнением:

$$\lg [C] = -358/T - 2,00 (573-1023 \text{ К}); \quad \Delta G^\circ_f = 6860 + 76,15T.$$

Согласно этому уравнению при температуре кипения 1837 К растворимость углерода составит 0,006% (ат.).

В работе [5] приведены и результаты другого исследования, выполненного в 1919 г.: для температур 1763, 1681 и 1658 К получено 0,40; 0,29 и 0,21% (ат.). Однако надежность этих данных сомнительна. Из изложенного обзора следует, что элементы группы VB имеют очень низкую растворимость углерода.

# СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIB С УГЛЕРОДОМ

Группа VIB Периодической системы элементов Д. И. Менделеева включает кислород, серу, селен, теллур, полоний. Система С—О рассмотрена в работе [1]; в работе [81] приведены данные для метастабильных равновесий.

## 1. СИСТЕМА S—C

Аналогично оксидам углерода в системе S—C образуются два газообразных сульфида CS и CS<sub>2</sub>. Термодинамические константы этих химических соединений приведены в ряде справочных изданий. В работах [8] и [28] представлены таблицы термодинамических констант в интервале 293—6000 К, в том числе константы атомизации. Существенно различаются данные для моносulfида CS. В работе [19] приведены энергии Гиббса и константы образования сульфидов углерода из компонентов в стандартных состояниях: углерода и S<sub>2</sub> при температурах выше точки кипения серы. При температурах ниже точки кипения серы представлены константы для жидкой и кристаллической серы. В работе [26] приведены уравнения для энергии Гиббса при образовании сульфидов углерода из графита и газообразной серы S<sub>2</sub> в интервале 298—2273 К. Анализ этих данных показывает удовлетворительное согласие для CS<sub>2</sub> по данным [28], [19] и [26] и большие расхождения для моносulfида. Так, в работе [28] значение D<sub>0</sub> для CS меньше, чем в [8], в то время как в справочнике [19] константы атомизации моносulfида K'<sub>CS</sub>, рассчитанные по энергии Гиббса, сублимации углерода и атомизации молекул серы S<sub>2</sub>, имеют меньшие значения, что соответствует большей энергии атомизации моносulfида.

В табл. 17.1 приведено сопоставление констант атомизации сульфидов углерода по данным [8], [19] и [28].

ТАБЛИЦА 17.1

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ СУЛЬФИДОВ УГЛЕРОДА

Константы	Температура, К						Библиографический источник
	800	1000	1500	2000	2500	3000	
—lgK' <sub>CS</sub>	42,054	32,312	19,286	12,749	8,814	6,181	[8]
—lgK' <sub>CS</sub>	43,602	33,519	20,075	13,354	9,320	6,632	[19]*
—lgK' <sub>CS</sub>	40,369	30,964	18,388	12,076	8,275	5,733	[28]
—lgK' <sub>CS<sub>2</sub></sub>	62,223	46,150	26,027	15,954	9,906	5,870	[8]
—lgK' <sub>CS<sub>2</sub></sub>	61,706	46,521	26,275	16,152	10,079	6,032	[19]*
—lgK' <sub>CS<sub>2</sub></sub>	61,679	46,515	26,270	16,137	10,053	5,994	[28]

\* Константы атомизации по данным [19] пересчитаны с учетом давлений насыщенного пара углерода по данным [28] и констант атомизации молекул серы S<sub>2</sub>.

Практически полное согласие величины K'<sub>CS<sub>2</sub></sub> с данными [19] свидетельствует о надежности данных для p<sup>0</sup><sub>CS</sub> и K'<sub>S<sub>2</sub></sub>. Учитывая класс точности 1С для K'<sub>CS</sub> по данным [28] и более низкие классы точности для K'<sub>CS</sub> [8] и [19], в дальнейших расчетах использованы K'<sub>CS</sub> по данным [28]. Однако если принять последние данные [28] для K'<sub>CS</sub>, то необходимо внести коррективы в изменение энергии Гиббса при образовании моносulfида углерода из компонентов в стандартных состояниях. Для реакции с участием газообразной серы S<sub>2</sub> получим:

$$C_r + S_r = CS_r; \Delta G^\circ = -723\,432 + 131,387T \quad (800-3000 \text{ K});$$

$$C_{rp} = C_r; \Delta G^\circ = 718\,377 - 157,047T \quad (800-3000 \text{ K});$$

$$\frac{1}{2} S_2 = S_r; \Delta G^\circ = 216\,656 - 60,717T \quad (800-3000 \text{ K});$$

$$C_{rp} + \frac{1}{2} S_2 = CS_r; \Delta G^\circ = 211\,600 - 86,377T \quad (800-3000 \text{ K}); \quad (17.1)$$

$$\lg K = \lg(p_{CS}/p_{S_2}^{1/2}) = -11\,052/T + 4,511.$$

В литературе [19, 26] обычно приводится уравнение  $\Delta G^\circ$  для этой реакции:

$$\Delta G^\circ = 163\,176 - 87,867T \quad (298-2273 \text{ K}); \lg K = -8523/T + 4,589.$$

Различие в тепловом эффекте реакции составляет 48 кДж/моль. Для дисulfида углерода аналогичным способом получим:

$$C_r + 2S_r = CS_{2(r)}; \Delta G^\circ = -1\,163\,062 + 272,927T \quad (800-3000 \text{ K});$$

$$C_{rp} = C_r; \Delta G^\circ = -718\,377 - 157,047T \quad (800-3000 \text{ K});$$

$$S_{2(r)} = 2S_r; \Delta G^\circ = -433\,312 - 121,427T \quad (800-3000 \text{ K});$$

$$C_{rp} + S_{2(r)} = CS_{2(r)}; \Delta G^\circ = -11\,373 - 5,547T \quad (800-3000 \text{ K}); \quad (17.2)$$

$$\lg K = \lg(p_{CS_2}/p_{S_2}) = 594/T + 0,289.$$

В работе [26] приводится уравнение  $\Delta G^\circ = -11\,420 - 6,49T$  (298—2273 К), почти абсолютно совпадающее с приведенным выше. Отсюда можно полагать, что термодинамические константы, использованные при расчетах уравнения (17.2), получены с высокой точностью, поэтому в дальнейших расчетах используем константы атомизации для CS и CS<sub>2</sub>, приведенные в работе [28] (табл. 17.2).

Равновесная с углеродом серосодержащая газовая фаза при суммарном давлении  $\Sigma p$  рассчитывается по уравнению:

$$\Sigma p = p_s (1 + p^0_{CS}/K'_{CS}) + p_s^2 (1/K'_{S_2} + p^0_{CS_2}/K'_{CS_2}) + p_s^3/K'_{S_3} + p_s^4/K'_{S_4} + p_s^5/K'_{S_5} + p_s^6/K'_{S_6} + p_s^7/K'_{S_7} + p_s^8/K'_{S_8}. \quad (17.3)$$

Как показал анализ чисто сернистой газовой фазы, при  $\leq 1000$  К и суммарном давлении паров серы 1 атм необходимо учитывать все компоненты, в то время как при  $\geq 1500$  К можно ограничиться компонентами с числом атомов  $\leq 3$ . При содержании углерода вероятность образования в газовой фазе многоатомных молекул серы дополнительно понижается. В табл. 17.3 приведены результаты расчета состава газовой фазы над графитом при суммарных давлениях газовой фазы 1; 0,1 и 0,01 атм.

Из данных табл. 17.3 следует, что основными компонентами газовой фазы являются CS<sub>2</sub> и S<sub>2</sub> при  $\leq 2000$  К, а при более высоких температурах преобладающим компонентом становится моносulfид углерода, давление которого при  $\Sigma p = 1$  атм можно выразить уравнениями:

$$\lg p_{CS} = -11\,355/T + 4,389 \quad (800-2000 \text{ K});$$

$$\lg p_{CS} = -7590/T + 2,481 \quad (2000-3000 \text{ K}). \quad (17.4)$$

При снижении суммарного давления газовой фазы серосодержащих компонентов состав ее обогащается CS и S за счет S<sub>2</sub> и CS<sub>2</sub>. Однако в интервале до 1500 К объемный состав газовой фазы, %, не зависит от суммарного давления газовой фазы, так как константа реакции  $C_{rp} + S_{2(r)} = CS_{2(r)}$ ;  $K = p_{CS_2}/p_{CS} p_{S_2}$  от давления не зависит. При повышении температуры, особенно в интервале 2000—2500 К, происходит смена основных компонентов газовой фазы (S<sub>2</sub> на S и CS<sub>2</sub> на CS) и состав газовой фазы в этом интервале температур существенно зависит от суммарного давления

ТАБЛИЦА 17.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ S—C

Параметры	Температура, К					
	800	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg p_C^0$	38,689	29,293	16,772	10,526	6,789	4,305
$-\lg \Sigma p_{C_s}^0$	38,689	29,293	16,725	10,230	6,162	3,411
$-\lg K'_{S_2}$	21,948	16,319	8,783	5,000	2,723	1,202
$-\lg K'_{S_3}$	32,561	23,478	11,327	5,224	1,547	-0,917
$-\lg p_{S_4}$	43,409	30,604	13,506	4,944	-0,200	-3,654
$-\lg K_{S_5}$	55,795	39,241	17,163	6,129	-0,485	-4,902
$-\lg K'_{S_6}$	67,560	47,094	19,819	6,203	-1,955	-7,388
$-\lg K'_{S_7}$	78,822	54,837	22,890	6,952	-2,859	-8,938
$-\lg K_{S_8}$	89,999	62,309	25,439	7,055	-3,944	-11,259
$-\lg K'_{CS}$	40,369	30,964	18,388	12,076	8,275	5,733
$-\lg K_{CS_2}$	61,679	46,515	26,270	16,137	10,053	5,994

газовой фазы. При температурах выше 2500—3000 К состав газовой фазы снова стабилизируется, как только основным компонентом становится CS. Это, в свою очередь, определяется константой реакции образования CS  $K_{CS} = p_{CS}/p_S$ , независимой от суммарного давления газовой фазы.

## 2. СИСТЕМА Se—C

Селен, подобно сере, в газовой фазе содержит молекулы с числом атомов от 1 до 8. В насыщенном паре селена над кристаллическим селеном до 494 К основными компонентами являются молекулы Se<sub>6</sub>, Se<sub>8</sub> и Se<sub>7</sub>. Суммарное давление насыщенного пара селена при 494 К составляет 10<sup>-4,74</sup> атм. С повышением температуры над жидким селеном в насыщенном паре увеличивается доля Se<sub>2</sub> и при температуре кипения 958 К концентрация Se<sub>2</sub> достигает 57%. Остальные компоненты при этой температуре в убывающей последовательности Se<sub>6</sub>, Se<sub>4</sub>, Se<sub>4</sub>, Se<sub>7</sub>, Se<sub>3</sub> и Se<sub>8</sub>. При повышении температуры до 1500 К при давлении паров селена 1 атм газовая фаза селена содержит Se<sub>2</sub> и примеси Se<sub>3</sub> и Se<sub>4</sub>.

Для соединений селена с углеродом известны энергии атомизации: для CSe D<sub>0</sub> = 577 ± 20 кДж/моль и для CSe<sub>2</sub> D<sub>0</sub> = 906 ± 100 кДж/моль [21]. Уравнения для констант атомизации по обобщенным уравнениям (5.2) и (5.3) имеют вид:

$$\lg K'_{CSe} = (-30\,820 \pm 1100)/T + 6,148 \pm 0,011; \quad (17.5)$$

$$\lg K'_{CSe_2} = (-48\,475 \pm 5450)/T + 12,992 \pm 0,055. \quad (17.6)$$

Как видно из уравнения (17.6), константа атомизации CSe<sub>2</sub> в связи с большой погрешностью энергии атомизации определяется, в свою очередь, погрешностью в несколько порядков.

Энергии Гиббса образования этих соединений из компонентов в стандартных состояниях в литературе отсутствуют. Однако их можно рассчитать, учитывая приведенные выше константы атомизации, энергии испарения углерода и испарения селена, либо атомизацию — Se<sub>2(g)</sub>, если за стандартное состояние выбрано это соединение.

Для энергии Гиббса образования CSe из компонентов получим:

$$C_r + Se_r = CSe_r; \Delta G_r^\circ = -590\,080 + 117,71T \quad (298-3000 \text{ K});$$

ТАБЛИЦА 17.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ S—C ПРИ  $\Sigma p$ , РАВНОМ 1; 0,1 И 0,01 АТМ

Комп- ненты	T=800 К		T=1000 К		T=1500 К		T=2000 К		T=2500 К		T=3000 К	
	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %	$-\lg p_i$	i, %
$\Sigma p = 1 \text{ атм}$												
Se <sub>2</sub>	11,530	7,75	8,637	11,07	4,788	16,07	2,864	0,14	1,826	1,49	1,477	3,33
Se <sub>3</sub>	1,112	0,955	0,955	0,37	0,795	0,09	0,728	0,04	0,929	0,01	1,752	1,77
Se <sub>4</sub>	2,029	2,433	2,433	0,01	3,037	0,01	3,348	—	3,931	—	5,348	—
Se <sub>6</sub>	2,711	1,40	3,944	0,01	5,644	—	6,513	—	7,504	—	9,561	—
Se <sub>7</sub>	1,655	1,40	3,944	0,01	6,775	—	8,193	—	9,615	—	12,286	—
Se <sub>8</sub>	1,620	2,40	4,728	—	8,906	—	10,983	—	12,911	—	16,248	—
CS	1,888	1,29	5,622	—	10,623	—	15,859	—	15,371	—	19,275	—
CSe	2,241	0,57	6,787	—	12,861	—	1,314	4,85	18,552	45,75	23,073	89,33
CSe <sub>2</sub>	0,830	85,45	6,966	—	3,172	0,07	0,117	76,26	0,340	40,96	1,049	5,43
$\Sigma C_s$	0,070	—	0,052	—	0,078	83,77	0,230	—	0,388	—	1,265	0,04
$\Sigma C_s$	38,689	—	29,293	—	16,725	—	10,230	—	6,162	—	3,411	—
$\Sigma p = 0,1 \text{ атм}$												
Se <sub>2</sub>	12,015	8,29	9,137	11,11	5,288	0,005	3,388	0,41	2,579	2,64	2,448	3,57
Se <sub>3</sub>	2,082	0,33	1,955	0,12	1,702	0,03	1,776	0,16	2,434	0,01	3,694	0,21
Se <sub>4</sub>	3,484	0,02	4,536	—	4,536	—	4,941	—	6,189	—	8,260	—
Se <sub>6</sub>	4,651	0,06	5,943	—	7,645	—	8,609	—	10,514	—	13,445	—
Se <sub>7</sub>	4,280	0,03	6,443	—	9,276	—	10,812	—	13,378	—	17,141	—
Se <sub>8</sub>	4,530	0,01	7,727	—	11,907	—	14,196	—	17,427	—	22,075	—
CS	5,283	0,01	9,121	—	14,124	—	16,765	—	20,639	80,78	26,073	95,21
CSe	10,335	—	7,466	88,77	3,627	0,24	1,838	14,52	1,092	12,80	1,020	0,62
CSe <sub>2</sub>	1,040	91,27	1,052	—	8,575	83,50	1,165	68,33	1,362	—	3,206	0,39
$\Sigma C_s$	38,689	—	29,293	—	16,725	—	10,230	—	6,162	—	3,411	—
$\Sigma p = 0,01 \text{ атм}$												
Se <sub>2</sub>	12,514	8,33	9,637	11,11	5,789	0,02	3,963	1,09	3,510	3,09	3,445	3,46
Se <sub>3</sub>	3,080	0,10	2,954	0,04	2,794	0,06	2,925	11,86	4,298	0,50	5,687	0,02
Se <sub>4</sub>	4,981	—	5,432	—	6,039	—	6,664	—	8,984	—	11,251	—
Se <sub>6</sub>	10,834	—	7,886	—	4,173	0,07	2,412	38,61	2,024	94,69	2,016	92,77
Se <sub>7</sub>	2,039	91,56	2,051	88,85	2,080	83,25	2,314	48,44	3,756	1,72	5,200	0,01
$\Sigma C_s$	38,689	—	29,293	—	16,725	—	10,230	—	6,162	—	3,411	3,74

$$\text{Se}_{\text{ж}} = \text{Se}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 226\,360 - 115,52T \text{ (494—958 K)};$$

$$\text{C}_{\text{гп}} = \text{C}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 719\,200 - 158,35T \text{ (500—1000 K)};$$

$$\text{C}_{\text{гп}} + \text{Se}_{\text{ж}} = \text{CSe}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 355\,480 - 156,16T \text{ (494—958 K)};$$

$$\text{C}_{\text{г}} + \text{Se}_{\text{г}} = \text{CSe}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -590\,080 + 117,71T \text{ (298—3000 K)};$$

$$1/2\text{Se}_{2\text{ж}} = \text{Se}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 165\,960 - 55,14T \text{ (958—2500 K)};$$

$$\text{C}_{\text{гп}} = \text{C}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 718\,120 - 157,28T \text{ (1000—2500 K)};$$

$$\text{C}_{\text{гп}} + 1/2\text{Se}_{2\text{ж}} = \text{CSe}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 294\,000 - 94,71T \text{ (958—2500 K)};$$

Для энергии Гиббса образования  $\text{CSe}_{2\text{(г)}}$  получим:

$$\text{C}_{\text{г}} + 2\text{Se}_{\text{г}} = \text{CSe}_{2\text{(г)}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -928\,100 + 248,76T \text{ (298—3000 K)};$$

$$2\text{Se}_{\text{ж}} = 2\text{Se}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 452\,720 - 231,04T \text{ (494—958 K)};$$

$$\text{C}_{\text{гп}} = \text{C}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 719\,200 - 158,35T \text{ (500—1000 K)};$$

$$\text{C}_{\text{гп}} + 2\text{Se}_{\text{ж}} = \text{CSe}_{2\text{(г)}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 243\,820 - 140,63T \text{ (494—958 K)};$$

$$\text{C}_{\text{г}} + 2\text{Se}_{\text{г}} = \text{CSe}_{2\text{(г)}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -928\,100 + 248,76T \text{ (298—3000 K)};$$

$$\text{Se}_{2\text{ж}} = 2\text{Se}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 331\,920 - 110,28T \text{ (958—2500 K)};$$

$$\text{C}_{\text{гп}} = \text{C}_{\text{г}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 718\,120 - 157,28T \text{ (1000—2500 K)};$$

$$\text{C}_{\text{гп}} + \text{Se}_{2\text{ж}} = \text{CSe}_{2\text{(г)}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = 121\,940 - 18,80T \text{ (958—2500 K)}.$$

В табл. 17.4 приведены термодинамические константы системы  $\text{Se—C}$ . Равновесные концентрации  $\text{CSe}$  и  $\text{CSe}_2$  над системой  $\text{Se—C}$  при температурах ниже точки кипения селена  $<0,001\%$ . Результаты расчета состава газовой фазы над графитом при  $\Sigma p = 1$  атм приведены в табл. 17.5.

Расчет проведен по уравнению, которое подобно уравнению (17.3) для системы  $\text{S—C}$

$$\Sigma p = \left(1 + \frac{p_{\text{C}}^{\circ}}{K_{\text{CSe}}^{\circ}}\right) p_{\text{Se}} + \left(\frac{1}{K_{\text{Se}_2}^{\circ}} + \frac{p_{\text{C}}^{\circ}}{K_{\text{CSe}_2}^{\circ}}\right) p_{\text{Se}}^2 + \frac{1}{K_{\text{Se}_3}^{\circ}} p_{\text{Se}}^3 +$$

$$+ \frac{1}{K_{\text{Se}_4}^{\circ}} p_{\text{Se}}^4 + \frac{1}{K_{\text{Se}_5}^{\circ}} p_{\text{Se}}^5 + \frac{1}{K_{\text{Se}_6}^{\circ}} p_{\text{Se}}^6 + \frac{1}{K_{\text{Se}_7}^{\circ}} p_{\text{Se}}^7 + \frac{1}{K_{\text{Se}_8}^{\circ}} p_{\text{Se}}^8. \quad (17.7)$$

Из табл. 17.5 следует, что селеноуглеродные газы  $\text{CSe}$  и  $\text{CSe}_2$  образуются в небольших количествах лишь при повышенных температурах.

Для парциальных давлений  $\text{CSe}$  и  $\text{CSe}_2$  над системой  $\text{Se—C}$  (газовая фаза при  $\Sigma p = 1$  атм) получим:

$$\lg p_{\text{CSe}} = -15\,350/T + 4,867 \text{ (1000—2500 K)}; \quad (17.8)$$

$$\lg p_{\text{CSe}_2} = -6403/T + 0,841 \text{ (1000—2500 K)}. \quad (17.9)$$

В группе элементов кислород, сера, селен энергии атомизации уменьшаются: для моносоединений с углеродом — 1072, 710, 577 кДж/моль, а для дисоединений с углеродом — 1598, 1145, 906 кДж/моль. Для элементов этой группы, теллура и полония в соответствии с закономерностью следует ожидать дальнейшего уменьшения энергий атомизации их углеродных соединений. Учитывая, что температуры кипения элементов в рассматриваемой группе от кислорода к теллуру повышаются, вероятность образования углеродных соединений уменьшается. Таким образом, в системах  $\text{Te—C}$  и  $\text{Po—C}$  вероятность образования газообразных соединений вида  $\text{CTe}$ ,  $\text{CTe}_2$ ,  $\text{CPo}$  и  $\text{CPo}_2$  невелика.

ТАБЛИЦА 17.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $\text{Se—C}$

Параметры	Температура, К					
	494	958	1000	1500	2000	2500
$-\lg p_{\text{Se}}^{\circ}$	17,900	6,308	—	—	—	—
$-\lg K_{\text{Se}_2}^{\circ}$	29,333	12,337	11,577	5,798	2,909	1,175
$-\lg K_{\text{Se}_3}^{\circ}$	44,775	17,539	16,321	7,061	2,434	—0,347
$-\lg K_{\text{Se}_4}^{\circ}$	62,821	23,940	22,202	8,983	2,374	—1,592
$-\lg K_{\text{Se}_5}^{\circ}$	83,771	30,563	28,184	10,092	1,046	—4,382
$-\lg K_{\text{Se}_6}^{\circ}$	102,280	36,929	34,007	11,788	0,679	—5,987
$-\lg K_{\text{Se}_7}^{\circ}$	119,865	42,848	39,404	13,220	0,128	—7,728
$-\lg K_{\text{Se}_8}^{\circ}$	137,873	48,930	44,953	14,714	—0,406	—9,477
$-\lg K_{\text{CSe}}^{\circ}$	56,241	26,023	24,672	14,399	9,262	6,180
$-\lg K_{\text{CSe}_2}^{\circ}$	85,135	37,607	35,482	19,324	11,245	6,397
$-\lg p_{\text{C}}^{\circ}$	67,720	30,939	29,293	16,772	10,526	6,789

ТАБЛИЦА 17.5

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ  $\text{Se—C}$

Параметры	Температура, К				
	958	1000	1500	2000	2500
$-\lg p_{\text{Se}}$	6,308	5,862	2,905	1,467	0,664
$-\lg p_{\text{Se}_2}$	0,279	0,147	0,012	0,022	0,153
$-\lg p_{\text{Se}_3}$	1,385	1,265	1,654	1,970	2,339
$-\lg p_{\text{Se}_4}$	1,292	1,246	2,637	3,494	4,248
$-\lg p_{\text{Se}_5}$	0,977	1,126	4,433	6,289	—
$-\lg p_{\text{Se}_6}$	0,919	1,165	5,642	8,123	—
$-\lg p_{\text{Se}_7}$	1,308	1,630	7,115	10,141	—
$-\lg p_{\text{Se}_8}$	1,534	1,943	8,526	12,142	—
$-\lg p_{\text{CSe}}$	11,224	10,483	5,278	2,731	1,273
$-\lg p_{\text{CSe}_2}$	5,498	5,562	3,258	2,215	1,720
Объемный состав, %:					
Se	—	—	0,12	3,41	21,75
Se <sub>2</sub>	57,01	71,18	97,37	94,69	70,52
Se <sub>3</sub>	4,67	5,43	2,22	1,07	0,46
Se <sub>4</sub>	5,53	5,61	0,23	0,03	0,01
Se <sub>5</sub>	11,43	7,47	—	—	—
Se <sub>6</sub>	13,06	6,83	—	—	—
Se <sub>7</sub>	5,33	2,34	—	—	—
Se <sub>8</sub>	3,17	1,14	—	—	—
CSe	—	—	—	0,19	5,35
CSe <sub>2</sub>	—	10 <sup>−3,56</sup>	0,06	0,61	1,91

## СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIII С УГЛЕРОДОМ

Фтор, хлор, бром и йод образуют ряды газообразных соединений с углеродом. Термодинамические константы этих химических соединений приведены в работе [28] и в других изданиях [8, 19, 26 и др.].

## 1. СИСТЕМА F—C

Известен ряд газообразных соединений фтора [28]:  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$  и  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Стандартное состояние фтора — газ  $\text{F}_2$ . Температура плавления  $\text{F}_2$  53,4 К, кипения 84,8 К. В табл. 18.1 приведены термодинамические константы фтора и его углеродных соединений.

Основным соединением фтора с его углеродных соединений. Изменение энергии Гиббса образования этого соединения из компонентов в стандартных состояниях по реакции  $C_{гр} + 2F_2 = CF_{4(г)}$  [26]:

$$\Delta G_T^\circ = -993\,200 + 151,50T \quad (298-2273\text{ K}). \quad (18.1)$$

В качестве примера рассмотрим газовую фазу, состоящую из фторидов углерода при 3000 К. Выражая компоненты газовой фазы через константы атомизации и  $p_F$  для условий равновесия с углеродом получим уравнение:

$$10^{-2.501} p_F^6 + 10^{-2.592} p_F^6 + 10^{0.76} p_F^4 + 10^{-0.0381} p_F^3 + 10^{1.037} p_F^2 + 10^{0.076} p_F = 1.$$

Решая уравнение (18.1), получим следующий состав газовой фазы:

Компо- ненты, <i>i</i>	F	F <sub>2</sub>	CF	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>4</sub>
—lg <i>p<sub>i</sub></i>	0,605	5,016	1,350	0,460	1,854	1,660
<i>i</i> , %	24,83	—	4,46	34,65	1,40	2,19
Компо- ненты, <i>i</i>	C <sub>2</sub> F	C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>
—lg <i>p<sub>i</sub></i>	2,601	0,488	4,442	4,469	5,617	6,131
<i>i</i> , %	0,25	32,53	—	—	—	—

Соотношение суммарных содержаний фтора и углерода в газовой фазе  $\{F/C\}$  равно 1,63. Это величина значительно меньше 4 (значения, характерного для  $CF_4$ ). Следовательно, предположение о том, что в продуктах диссоциации выделяется графит, не подтверждается результатами расчета. Рассмотрим конгруэнтную диссоциацию  $CF_4$ . Балансовое уравнение имеет вид:

$$p_F + 2p_{F_2} = 4p_C + 8p_{C_2} + 12p_{C_3} + 3p_{CF} + 2p_{CF_2} + p_{CF_3} + \\ + 7p_{C_2F} + 6p_{C_2F_2} + 5p_{C_2F_3} + 4p_{C_2F_4} + 3p_{C_2F_5} + 2p_{C_2F_6}. \quad (18.2)$$

Слагаемыми  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$  и  $F_2$  пренебрегаем. Давление углерода в газовой фазе выразим через константу атомизации  $K'_{CF_4}$  и  $p_{CF_4}$ . Последнюю величину задаем, т. е.  $p_C = K'_{CF_4} p_{CF_4} / p_T^0 = A / p_T^0$ . Давление  $p_{CF_4}$  задаем, решая систему должны получить  $\Sigma p = 1$  атм или любую другую величину. После подстановки  $p_C$  в уравнение (18.2) получим:

$$p_F^8 = \frac{7A^2}{K'_{C_2F}} + \frac{6A^2}{K'_{C_2F_2}} p_F + \frac{3A}{K'_{CF}} p_F^4 + \frac{2A}{K'_{CF_2}} p_F^5 + \frac{A}{K'_{CF_3}} p_F^6. \quad (18.3)$$

**ТАБЛИЦА 18.1**

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ФТОРА И ЕГО УГЛЕРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ [28]

Параметры	Температура, К							
	298	500	1000	1500	2000	2500	3000	4000
$-\lg K'_{F_2}$	-21,820	-10,5237	-2,0229	0,8647	2,3260	3,2107	3,8055	4,5613
$-\lg K'_{CF}$	91,2879	52,1728	23,1216	13,3760	8,4810	5,5324	3,5594	1,0799
$-\lg K'_{CF_2}$	172,6538	97,8627	42,3451	23,7470	14,4178	8,8052	5,0544	0,3521
$-\lg K'_{CF_3}$	230,6678	129,5529	54,5203	29,4195	16,8499	9,3013	4,2655	-2,0353
$-\lg K'_{CF_4}$	316,9274	177,5272	74,1564	39,6150	22,3367	11,9716	5,0644	-3,5638
$-\lg K'_{C_2F}$	190,2965	108,2192	47,3718	27,0182	16,8238	10,7002	6,6137	1,4926
$-\lg K'_{C_2F_2}$	284,2213	161,2487	70,1755	29,7572	24,5421	15,4146	9,3317	1,7308
$-\lg K'_{C_3F_3}$	306,9845	172,4066	72,6296	39,2860	22,6053	12,5978	5,9280	-2,4067
$-\lg K'_{C_3F_4}$	388,3005	217,5629	91,0353	48,7829	27,6596	14,9953	6,5606	-3,9682
$-\lg K'_{C_4F_5}$	436,1797	243,7752	101,1938	53,5594	29,7897	15,5224	6,0179	-5,8479
$-\lg K'_{C_5F_6}$	521,1502	290,6835	119,9594	62,9922	34,5260	17,4672	6,1089	-8,0599
$-\lg p^C$	117,6033	66,8579	29,2932	16,7723	10,5259	6,7875	4,3047	1,2247

В уравнении (18.3) дополнительно не учтены  $C_2F_3$ ,  $C_2F_4$ ,  $C_2F_5$  и  $C_2F_6$ , концентрации которых, как следует из приведенных выше данных, существенно меньше учтенных. Принимая  $p_{CF_4} = 0,1$  для 3000 К, получим:

$$p_F^8 = 10^{-4,67} + 10^{-2,02} p_F^7 + 10^{-0,71} p_F^6 + 10^{-1,80} p_F^5. \quad (18.4)$$

Результаты расчетов по уравнению (18.3) для температур 1000, 1500, 2000, 3000 и 4000 К приведены в табл. 18.2.

Из табл. 18.2 следует, что диссоциация  $CF_4$  при 1000—4000 К протекает без образования конденсированной фазы углерода, так как активность углерода  $<1$ . Для активности углерода в продуктах диссоциации при  $\Sigma p = 1$  атм получим следующие уравнения:

$$\lg a_C = -11\,316/T + 3,789 \quad (1000-2000\text{ К});$$

$$\lg a_C = -5160/T + 0,711 \quad (2000-3000\text{ К}). \quad (18.5)$$

ТАБЛИЦА 18.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ F—C ПРИ  $\Sigma p = 1$  атм

Параметры	Температура, К				
	1000	1500	2000	3000	4000
$-\lg p_F$	9,334	4,996	2,488	0,187	0,100
$-\lg p_{F_2}$	—	10,857	—	4,180	4,761
$-\lg p_{CF}$	—	10,891	—	1,942	0,855
$-\lg p_{CF_2}$	13,143	5,876	2,953	0,634	1,683
$-\lg p_{CF_3}$	10,302	5,199	3,009	1,609	4,170
$-\lg p_{CF_4}$	0,000	0,000	0,010	0,998	5,799
$-\lg p_{C_2F}$	—	17,240	—	4,201	2,707
$-\lg p_{C_2F_2}$	—	9,497	5,224	1,670	2,139
$-\lg p_{C_2F_6}$	9,685	6,246	5,192	5,650	12,330
$-\lg p_C$	36,820	19,631	12,395	5,314	1,835
$-\lg a_C$	7,527	2,859	1,869	1,011	0,63
$\alpha$	$4,63 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	0,756	1,00
Объемный состав, %:					
F	64,4	55,11	60	62,49	79,75
CF	—	—	—	1,10	14,02
$CF_2$	0,01	7,26	21,3	22,33	2,08
$CF_3$	6,93	34,53	18,3	23,6	0,01
$CF_4$	100*	100*	97,7*	9,66	—
$C_2F$	—	—	—	0,006	0,20
$C_2F_2$	—	—	0,11	2,05	0,73
$C_2F_6$	28,7	3,10	0,12	—	—
C	—	—	—	—	1,47
$C_2$	—	—	—	—	0,60
$C_3$	—	—	—	—	1,13

\* Для температур 1000, 1500 и 2000 К состав газовой фазы рассчитан на 100% для продуктов диссоциации (без учета  $CF_4$ ).

При 1000 К основными реакциями диссоциации  $CF_4$  являются: 1)  $2CF_4(r) = C_2F_6(r) + 2F_2$ ; 2)  $CF_4(r) = CF_3(r) + F_2$ . При 1500 К доля реакции 1 уменьшается, доля реакции 2 увеличивается и усиливается реакция 3)  $CF_4(r) = CF_2(r) + 2F_2$ . Реакция 3 усиливается вплоть до 3000 К. Степень разложения  $CF_4(r)$  остается малой вплоть до 2000 К.

При 3000 К, кроме указанных компонентов, в продуктах диссоциации  $CF_4(r)$  появляются газы CF,  $C_2F_2$  и  $C_2F$  и степень разложения  $CF_4(r)$  достигает 75%. При 4000 К  $CF_4(r)$  полностью диссоциирует с образованием газов CF,  $CF_2$ , C,  $C_3$ ,  $C_2F_2$ . Расчет состава газовой фазы при 3000 и 4000 К затруднен необходимостью предварительной оценки парциального давления  $CF_4$  в продуктах диссоциации, которая определяется методом последовательных приближений с учетом того, что активность углерода  $<1$ , концентрация атомарного фтора в газовой фазе при полной диссоциации близка к 80% и с учетом константы атомизации  $CF_4$ . Как видно из результатов расчета для 4000 К (см. табл. 18.2), в балансовом уравнении необходимо дополнительно учитывать чисто углеродные компоненты газовой фазы C,  $C_3$  и  $C_2$ , которые при более низких температурах в балансовом уравнении не учитывают.

Как следует из приведенных выше данных, компоненты газовой фазы  $C_2F_3$ ,  $C_2F_4$  и  $C_2F_5$  в заметных количествах в системе при  $\Sigma p = 1$  атм не образуются.

## 2. СИСТЕМА Cl—C

Термодинамические константы газообразных соединений хлора с углеродом приведены в табл. 18.3.

Тетрахлорид углерода  $CCl_4$  при 298 К находится в жидком состоянии. Температура кипения  $CCl_4$  составляет 350 К. Для насыщенного пара  $CCl_4$  по данным [25] получим:

$$\lg p_{CCl_4}^* = -1653/T + 4,724. \quad (18.6)$$

При 298 К  $\lg p_{CCl_4}^* = -0,820$  (0,151 атм, 115 мм рт. ст.). Предварительный анализ диссоциации  $CCl_4$  показал, что основными, практически единственными, продуктами диссоциации  $CCl_4$  при 298 К являются  $Cl_2$  и  $C_2Cl_6$ , т. е. диссоциация протекает по реакции  $2CCl_4 = C_2Cl_6 + Cl_2$ . Отсюда балансовое уравнение получим:

$$p_{Cl_2} = p_{C_2Cl_6} = (K'_{CCl_4} p_{CCl_4}^*)^2 / K'_{Cl_2} K'_{C_2Cl_6} p_{CCl_4};$$

$$p_{Cl_2} = K'_{CCl_4} p_{CCl_4}^* / (K'_{Cl_2} K'_{C_2Cl_6})^{1/2}. \quad (18.7)$$

Для 298 К, используя константы табл. 18.3 по уравнению (18.7), получим:

$$\lg p_{Cl_2} = -5,101; \lg p_{Cl} = -21,002; \lg p_C = -117,536;$$

$$\lg p_C^* = -117,603.$$

Активность углерода в продуктах диссоциации (с точностью значений термодинамических констант) равна 1 и, следовательно, реакция диссоциации уже при 298 К термодинамически возможна с образованием конденсированной фазы графита. При этом  $\lg p_{Cl_2} = -5,067$  и  $\lg p_{C_2Cl_6} = -5,134$  приблизительно равны. Стандартная энергия Гиббса образования  $CCl_4$  при 298 К составляет  $-57\,857$  Дж/моль  $CCl_4(ж)$  и  $-53\,166$  Дж/моль  $CCl_4(r)$ .

При температуре кипения  $CCl_4$ , равной 350 К, расчет по уравнению (18.7) дает  $a_C > 1$ . Следовательно, диссоциация  $CCl_4$  протекает с образованием конденсированной фазы углерода и для  $p_{Cl}$  получим

$$\lg p_{Cl} = \frac{1}{4} (\lg K'_{CCl_4} + \lg p_{CCl_4}^*) - \frac{1}{4} \lg p_C^*,$$

$$\lg p_{Cl} = -17,0095; \lg p_{Cl_2} = -3,434; \lg p_{C_2Cl_6} = -3,615.$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА С УГЛЕРОДОМ [28]

Параметры	Температура, К							
	298	350	500	658	1000	1500	2000	3000
$-\lg K'_{Cl_2}$	36,9034	30,585	19,6880	13,451	6,8257	2,4697	0,2660	-1,9617
$-\lg K'_{CCl}$	64,6475	54,285	36,4106	26,327	15,4183	8,3625	4,8127	1,2379
$-\lg K'_{CCl_2}$	116,7641	97,704	64,8219	46,297	26,2485	13,3068	6,8059	0,2728
$-\lg K'_{CCl_3}$	156,8534	130,840	85,9631	60,703	33,3646	15,7560	6,9326	-1,9067
$-\lg K'_{CCl_4}$	200,7242	167,003	108,8311	76,127	40,7329	17,9771	6,5937	-4,7837
$-\lg K'_{C_2Cl}$	173,3059	145,744	98,1984	71,459	42,5204	23,8924	14,5608	5,2132
$-\lg K'_{C_2Cl_2}$	239,0326	200,684	134,5296	97,371	57,1555	31,3035	18,3709	5,4432
$-\lg K'_{C_2Cl_3}$	256,2918	214,527	142,4775	101,967	58,1258	29,9362	15,8326	1,7317
$-\lg K'_{C_2Cl_4}$	304,8557	254,712	168,2133	119,604	66,9943	33,1691	16,3006	-0,5711
$-\lg K'_{C_3Cl_5}$	311,6205	260,278	169,9854	119,635	65,1424	30,1579	12,6707	-4,6840
$-\lg K'_{C_3Cl_6}$	355,9838	296,372	192,9528	135,009	72,2970	32,0713	11,9927	-8,0162
$-\lg p^{\circ}$	117,6033	98,965	66,8570	48,723	29,2932	16,7723	10,5259	4,3047

Степень диссоциации составляет  $\alpha = 6,1 \cdot 10^{-4}$ ,  $\Delta G_{350\text{ К}}^{\circ} = -46\,023$  Дж/моль. При 500 К и суммарном давлении газовой фазы 1 атм  $p_{CCl_4} = 0,951$  атм,  $\alpha = 0,0253$ ;  $\lg p_{Cl_2} = -1,310$ ;  $\Delta G_{500\text{ К}}^{\circ} = -25\,081$  Дж/моль. При 658 К  $\lg p_{Cl_2} = -0,487$ ;  $p_{CCl_4} = 0,673$ ,  $\lg K = \lg(p_{CCl_4}/p_{Cl_2}^2) = 0,804$ ,  $\Delta G_{658\text{ К}}^{\circ} = -10\,125$  Дж/моль. При 1000 К  $\lg p_{Cl_2} = -0,0026$ ;  $\lg p_{CCl_4} = -2,217$  и  $\lg p_{CCl_2} = -3,414$  (другие компоненты газовой фазы присутствуют в значительно меньших количествах).  $\alpha = 0,988$ ,  $\lg K = -2,212$  и  $\Delta G_{1000\text{ К}}^{\circ} = 42\,350$  Дж/моль. При 2000 К  $CCl_4$  диссоциирует на  $C_{2r}$  и атомарный и молекулярный хлор по реакциям  $CCl_4 = C_{2r} + 4Cl$  и  $CCl_4 = C_{2r} + 2Cl_2$ . Концентрация  $CCl_4$  очень мала,  $\lg p_{CCl_4} = -5,090$ ;  $Cl = 51,3\%$ ;  $Cl_2 = 49,6\%$ . Из соединений хлора с углеродом максимальное содержание  $C_2Cl_2$  составляет 0,06%. Энергия Гиббса образования  $CCl_4$  из компонентов в стандартных состояниях при 2000 К положительна и равна 170 900 Дж/моль. Для энергии Гиббса образования  $CCl_4$  из компонентов в стандартных состояниях получим:

T, К	298—350	350—1000	1000—2000
$\Delta G^{\circ}$	-125910+228,24T	-93580+135,93T	-86200+128,55T

Туркдоган [26] приводит уравнение:  $\Delta G^{\circ} = -84\,935 + 129,24T$  (298—2273 К), которое хорошо согласуется с этими данными для интервала 1000—2000 К и существенно расходится для температур <1000 К. Однако при пониженных температурах система  $CCl_4-Cl_2-C$  содержит комплекс хлоридов углерода и атомарный хлор.

### 3. СИСТЕМА Вг—С

В системе Вг—С известны газообразные соединения:  $СВг$ ,  $СВг_2$ ,  $СВг_3$  и  $СВг_4$ . Соединение  $СВг_4$  существует и в конденсированном состоянии. В работе [25] приведены температуры сублимации 454 К и испарения 463 К. Тепловой эффект испарения составляет 38 075 Дж/моль. Отсюда для  $\Delta G^{\circ}$  получим:  $\Delta G_{исп}^{\circ} = 38\,075 - 82,23T$ . Температура плавления  $СВг_4$  составляет 366,75 К,  $\Delta H_{пл} = 3975$  Дж/моль,  $\Delta G_{пл} = 3975 - 10,84T$ . Для сублимации  $СВг_4$  при  $\leq 366,75$  К получим  $\Delta G_{сбл}^{\circ} = 42\,050 - 93,07T$ . Стандартная энергия Гиббса образования  $СВг_4$  из компонентов в стандартных состояниях, по данным [25], составляет:

$$\Delta G^{\circ} = 83\,680 - 47,56T. \quad (18.8)$$

Для кристаллического  $СВг_4$  энергия Гиббса определяется выражением:

$$\Delta G^{\circ} = 41\,630 + 45,50T. \quad (18.9)$$

Термодинамические константы газообразных соединений системы Вг—С приведены в табл. 18.4 [28]. Давление насыщенного пара  $Вг_2$  вычислено по данным [12]:  $\lg p_{Вг_2}^{\circ} = -1706/T + 5,155$ .

По данным табл. 18.4, используя константы атомизации  $СВг_4$ ,  $Вг_2$  и  $С$ , вычислим энергию Гиббса образования  $СВг_4$ , газообразного, жидкого и кристаллического из компонентов в стандартных состояниях.

$$\begin{aligned} СВг_4(r); \Delta G^{\circ} &= 124\,300 - 61,92T \quad (298-331\text{ К}); \\ СВг_4(r); \Delta G^{\circ} &= 58\,980 + 135,48T \quad (331-500\text{ К}); \\ СВг_4(ж); \Delta G^{\circ} &= 86\,236 + 20,29T \quad (298-367\text{ К}); \\ СВг_4(кр); \Delta G^{\circ} &= 82\,260 + 31,13T \quad (298-367\text{ К}). \end{aligned} \quad (18.10)$$

Из этих данных, как и из уравнения (18.9), следует, что конденсированное состояние  $СВг_4$  является метастабильным. Стабильно может существовать лишь газообразный  $СВг_4$ .



ТАБЛИЦА 18.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Вг—С

Параметры	Температура, К					
	298	331	463	500	1000	
$-\lg p_{Br_2}^0$	0,568	0,000	0,00	0,000	0,000	
$-\lg K'_{Br_2}$	28,3227	24,962	16,268	14,6560	4,4885	
$-\lg K'_{CBr}$	54,0939	48,208	32,975	30,1472	12,3835	
$-\lg K'_{CBr_2}$	94,3118	83,799	56,593	51,5441	19,8283	
$-\lg K'_{CBr_3}$	124,9858	110,757	73,942	67,1107	24,2522	
$-\lg K'_{CBr_4}$	156,8218	138,654	91,644	82,9210	28,2882	
$-\lg p_C^0$	117,6033	105,127	72,846	66,8570	29,2932	
$-\lg p'_{CBr_4}$	2,377	1,715	0,000	0,000	0,000	

Стандартная энергия Гиббса образования  $CBg_{4(r)}$  для реакции  $C_{гр} + 2Br_{2(ж)} = CBg_{4(r)}$ , по данным [25],  $\Delta G_T^0 = 83\,680 - 47,567(298 - 331\text{ К})$  и по табл. 18.4. [12]  $\Delta G_T^0 = 124\,300 - 61,927(298 - 331\text{ К})$  существенно различается. Однако общее заключение не изменяется. Бромид углерода  $CBg_{4(r)}$  образуется при положительной энергии Гиббса, т. е. давления насыщенного пара  $CBg$ , при этих температурах существенно меньше 1 атм.

## 4. СИСТЕМА I—C

Температура плавления иода составляет 386,75 К, температура кипения (испарения в виде  $I_2$ ) 458,65 К [25].

Для давления паров иода получены уравнения:

$$\lg p_{I_2}^0 = -3137/T + 7,129 (298 - 386,75\text{ К}); \Delta G_T^0 = 60\,050 - 136,497;$$

$$\lg p_{I_2}^0 = -2420/T + 5,277 (386,75 - 458,65\text{ К}); \Delta G_T^0 = 46\,333 - 101,037.$$

Температура плавления соединения  $Cl_4$  444 К, а  $C_2I_4$  — 466 К и  $\Delta H_{f,298}^0 (C_2I_4) = 307,1$  кДж/моль. Термодинамические константы системы I—C приведены в табл. 18.5.

Изменение энергии Гиббса  $Cl_{4(r)}$  в стандартном состоянии по табл. 18.5 составляет:

$$\Delta G_T^0 = 307\,890 - 223,267(298 - 386,75\text{ К});$$

$$\Delta G_T^0 = 220\,890 + 121,637(500 - 1500\text{ К}).$$

По данным [25],  $\Delta G_T^0 = 306\,690 - 153,647(298 - 386,75\text{ К})$ .

Тепловые эффекты совпадают, но имеется существенное различие в значениях энтропии. Однако  $\Delta G_T^0$  в рассматриваемых интервалах температуры положительная величина, что свидетельствует о том, что  $p_{Cl_4} \ll 1$  атм.

Кроме того, указывается [25], что в данной системе образуются соединения  $C_2I_2$  и  $C_2I_4$  в газообразном и  $C_2I_4$  в конденсированном состоянии. Однако данные для термодинамической оценки этих соединений отсутствуют.

\* \* \*

Таким образом, термодинамический анализ показал, что химические соединения с углеродом в конденсированном состоянии образуют все элементы групп I—VIIA, в том числе все лантаноиды и, по-видимому, актиноиды, хотя по многим актиноидам термодинамические константы неиз-

вестны. Отсутствуют данные и о карбидах франция, радия, технеция и рения.

Щелочные элементы образуют многочисленные композиции в кристаллическом состоянии и не обнаруживают химических соединений в газообразном состоянии, по-видимому, вследствие различия испаряемости компонентов и недостаточности сведений об энергии атомизации газообразных молекул щелочных элементов с углеродом.

Щелочноземельные элементы образуют карбиды вида  $MeC_2$  в кристаллическом состоянии. Газообразные соединения этих элементов также не

ТАБЛИЦА 18.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ I—C [28]

Параметры	Температура, К					
	298	386,75	458,65	500	1000	1500
$-\lg p_{I_2}^0$	3,391	0,981	0,00	0,00	0,00	0,00
$-\lg K'_{I_2}$	21,2086	15,129	11,922	10,4953	2,5172	-0,1746
$-\lg K'_{Cl}$	39,2752	29,098	23,730	21,3423	8,0500	3,5925
$-\lg K'_{Cl_2}$	69,6646	51,097	41,302	36,9456	12,6663	4,5254
$-\lg K'_{Cl_3}$	92,8308	67,475	54,098	48,1461	15,0576	4,0093
$-\lg K'_{Cl_4}$	115,2691	82,993	65,967	58,3935	16,3757	2,3905
$-\lg p_C^0$	117,6033	88,805	73,614	66,857	29,2932	16,7723

обнаружены, по-видимому, по той же причине, что и для элементов группы IA. Наиболее вероятно образование газообразных элементов в этой группе для бериллия в бария.

Элементы группы IIIA, а также все лантаноиды и, вероятно, актиноиды образуют карбиды в кристаллическом состоянии и газообразные соединения с углеродом. При этом многие из лантаноидов образуют серии газообразных молекул вида  $MeC$ ,  $MeC_2$  и  $MeC_4$ .

В группе IVA для титана обнаружена та же серия газообразных молекул  $TiC$ ,  $TiC_2$  и  $TiC_4$ . Для гафния установлено газообразное соединение  $HfC$ . Для циркония данные о газообразных соединениях в литературе отсутствуют. Предположительно оценена энергия атомизации и константа атомизации газообразного соединения  $ZrC$ .

В группе VA ванадий, подобно титану, образует газообразные соединения  $VC$ ,  $VC_2$  и  $VC_4$ ; для ниобия и тантала газообразные соединения с углеродом не обнаружены.

В группе VIA для хрома наряду с карбидом в кристаллическом состоянии установлено газообразное соединение  $CrC_2$ ; для молибдена и вольфрама установлены только карбиды в кристаллическом состоянии.

В группе VIIA карбиды в кристаллическом состоянии исследованы только для марганца, для технеция и рения высказывается вероятность

образования карбидов в кристаллическом состоянии, однако термодинамические данные отсутствуют. Газообразные соединения элементов этой группы с углеродом, по-видимому, не образуются.

В группе VIIA образование карбидов в метастабильных состояниях установлено только для триады железа (Fe, Ni, Co). Газообразных соединений элементов для этой триады с углеродом не обнаружено. Для двух других триад: рутений, родий, палладий и осмий, иридий, платина карбиды в метастабильном и конденсированном состоянии получены для рутения и родия при сверхнизких температурах. Газообразные соединения с углеродом прогнозируются для всех платиноидов. Расчеты показали, что над указанными системами при высоких температурах процессы образования газообразных соединений платиноидов получают существенное развитие.

Элементы группы меди (Cu, Ag, Au) и цинка (Zn, Cd, Hg) ни газообразных, ни конденсированных стабильных соединений с углеродом не образуют. Однако химическим способом удается выделить метастабильные фазы карбидов цинка ( $ZnC_2$ ) и ртути ( $HgC_2$ ).

В группе IIIB бор и алюминий образуют и карбиды, и газообразные соединения с углеродом, однако галлий, индий и таллий ни тех, ни других не образуют.

В группе IVB углерод образует карбид кремния, и установлен ряд газообразных соединений кремния с углеродом. Однако с германием углерод образует только газообразные химические соединения, а для олова и свинца ни кристаллических, ни газообразных соединений не установлено.

В системе N—C установлено образование ряда химических газообразных соединений, однако процессы их образования протекают лишь при высоких температурах. Углерод образует и газообразное химическое соединение CP с фосфором и не образует соединений с другими элементами группы VB: мышьяком, сурьмой и висмутом.

С элементами группы VIB углерод образует газообразные соединения вида  $SMe$  и  $SMe_2$  с кислородом, серой и селеном и не образует с теллуром и полонием.

Элементы группы VIIB образуют газообразные химические соединения с углеродом, некоторые из которых при умеренно низких температурах существуют и в конденсированном состоянии.

Существенным моментом термодинамического анализа карбидов, проведенного выше, было выявление наиболее термодинамически стабильных систем, переход которых из конденсированного состояния в газообразное происходит без изменения состава конденсированной фазы — конгруэнтно.

Карбиды щелочных и щелочноземельных элементов не имеют азотропных составов и испаряются с потерей металлического компонента.

Элементы группы IIIA и лантаноиды, кроме самария, европия, тулия и иттербия, при высоких температурах испаряются конгруэнтно. Однако для большей части лантаноидов наименьшие температуры, при которых испарение карбидов приобретает конгруэнтный характер, выше температур плавления карбидов. Исключением из этого являются карбиды лютеция ( $LuC_2$ ), празеодима ( $PrC_2$ ), церия ( $CeC_2$ ), возможно, лантана, иттрия и гадолиния. Другие карбиды этой группы имеют температуры начала конгруэнтного испарения в интервале 3000—3900 К.

В группе актиноидов карбид  $ThC_2$  конгруэнтно испаряется в широком интервале температур. В системе U—C в интервале 1870—2150 К конгруэнтно испаряется карбид  $UC_{2-x}$ ; при высоких температурах  $UC_2$ . Карбиды плутония не имеют конгруэнтных составов.

В группе IVA карбид титана  $TiC$  конгруэнтно испаряется при температурах  $>2490$  К; карбиды циркония и гафния испаряются конгруэнтно в широком интервале температур.

В группе VA карбид VC приобретает конгруэнтность только из расплавов при температурах  $>3000$  К; конгруэнтен в широком интервале темпе-

ратур NbC. Однако  $Ta_2C$  конгруэнтно испаряется лишь при температурах  $<3700$  К.

В группе VIA карбиды хрома не имеют конгруэнтных составов и испаряются с потерей хрома. В системе Mo—C при температурах  $>1500$  К конгруэнтен  $Mo_2C$ , а в системе W—C  $W_2C$  —  $>3000$  К.

В группах VIIA и VIIIA конгруэнтно испаряющиеся карбиды отсутствуют.

Из числа конгруэнтных карбидов следует отметить карбид бора  $B_4C$ , который, по нашим расчетам, конгруэнтно испаряется при температурах  $>2600$  К, и карбид кремния  $SiC$ , который конгруэнтно испаряется при температурах  $>2850$  К. Эти температуры несколько ниже их температур плавления.

Таким образом, к наиболее стойким карбидам, переход которых из конденсированного состояния в газообразное является конгруэнтным в широком интервале температур, относятся HfC, NbC, ZrC,  $Ta_2C$  и  $ThC_2$ ; температуры плавления этих карбидов соответственно равны: 4163, 3886, 3803, 3603 и 2928 К.

## Глава 19

### СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА С АЗОТОМ

Константы атомизации азотных молекул  $N_2$  приведены в табл. 19.1.

ТАБЛИЦА 19.1

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ  $N_2$  ПО ДАННЫМ [28]

$T, K$	$-\lg K'_{N_2}$	$T, K$	$-\lg K'_{N_2}$	$T, K$	$-\lg K'_{N_2}$	$T, K$	$\lg K'_{N_2}$
289,15	159,6203	2500	13,0754	4700	3,6167	7600	0,5765
300	158,5990	2600	12,3016	4800	3,3908	7800	0,7552
400	117,4236	2700	11,5848	4900	3,1740	8000	0,9256
500	92,6859	2800	10,9188	5000	2,9656	8200	1,0882
600	76,1730	2900	10,2985	5100	2,7652	8400	1,2436
700	64,3638	3000	9,7192	5200	2,5723	8600	1,3923
800	55,4968	3100	9,1770	5300	2,3866	8800	1,5347
900	48,5928	3200	8,6685	5400	2,2075	9000	1,6713
1000	43,0641	3300	8,1905	5500	2,0347	9200	1,8023
1100	38,5363	3400	7,7404	5600	1,8680	9400	1,9281
1200	34,7599	3500	7,3158	5700	1,7069	9600	2,0490
1300	31,5619	3600	6,9146	5800	1,5512	9800	2,1654
1400	28,8186	3700	6,5348	5900	1,4006	10 000	2,2774
1500	26,4393	3800	6,1749	6000	1,2547	10 500	2,5400
1600	24,3559	3900	5,8331	6200	0,9768	11 000	2,7800
1700	22,5164	4000	5,5083	6400	0,7154	11 500	3,0003
1800	20,8802	4100	5,1992	6600	0,4693	12 000	3,2028
1900	19,4154	4200	4,9045	6800	0,2369	12 500	3,3896
2000	18,0962	4300	4,6234	7000	0,0171	13 000	3,5622
2100	16,9020	4400	4,3549	7200	-0,1911		
2200	15,8157	4500	4,0981	7400	-0,3887		
2300	14,8233	4600	3,8523				
2400	13,9132						

Водород с азотом образует химические соединения:  $NH$ ,  $NH_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2H_2$ ,  $N_2H_4$  и  $NH_5$ . Кроме того, образуются аналоги по составу  $N_2H_2$ : транс- $N_2H_2$ , цис- $N_2H_2$  и 1,1- $N_2H_2$ . Однако последние имеют меньшие энер-

КОНСТАНТЫ АТОМИЗАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
СИСТЕМЫ  $N_2-H_2$  [28]

Параметры	Температура, К								
	298	500	700	1000	1300	1500	2000	2500	3000
—lg K'N <sub>2</sub>	159,620	92,689	64,364	43,064	31,562	26,439	18,096	13,075	9,719
—lg K'H <sub>2</sub>	71,231	40,321	27,200	17,293	11,917	9,514	5,582	3,204	1,608
—lg K'NH	57,104	31,150	21,543	13,524	9,169	7,220	4,033	2,104	0,811
—lg K'NH <sub>2</sub>	116,112	65,118	43,434	27,044	18,149	14,174	7,681	3,763	1,140
—lg K'NH <sub>3</sub>	189,537	106,333	70,961	44,245	29,758	23,290	12,733	6,369	2,113
—lg K'N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	188,310	105,325	70,053	43,434	29,024	22,602	12,151	5,882	1,170
—lg K'N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	272,215	151,995	100,043	60,835	39,602	30,131	14,693	5,399	—0,809
—lg K'HN <sub>3</sub>	217,621	122,493	82,162	51,794	35,382	28,075	16,175	9,020	4,244
—lg K'N <sub>3</sub>	159,688	90,093	60,604	38,417	26,439	21,107	12,432	7,220	3,742
—lg K'N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -транс	188,310	105,325	70,052	43,428	29,007	22,540	12,086	5,770	1,550
—lg K'N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -цис	182,004	101,570	67,376	41,5	27,580	21,342	11,172	5,048	0,955
—lg K'N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -1,1	176,194	98,319	65,211	40,216	26,674	20,632	10,778	4,842	0,874

гии атомизации [7], поэтому анализ газовой фазы  $N_2-H_2$  можно проводить без их учета. В системе  $N_2-H_2$ , кроме соединений азота с водородом, очевидно, необходимо учитывать однородные компоненты:  $H_2$ ,  $H$ ,  $N_2$ ,  $N$  и  $N_3$ . Константы атомизации компонентов системы  $N_2-H_2$  приведены в табл. 19.2.

Для констант атомизации азота получены следующие уравнения:

$$\begin{array}{lll}
 T, K & 298-1000 & 1000-2000 \\
 \lg K'_{N_2} & -49\,514/T+6,450 & -49\,936/T+6,872 \\
 T, K & 2000-3000 & 3000-4000 \\
 \lg K'_{N_2} & -50\,262/T+7,035 & -50\,531/T+7,124 \\
 T, K & 4000-10\,000 & 10\,000-20\,000 \\
 \lg K'_{N_2} & -51\,905/T+7,468 & -55\,336/T+7,809 \quad (19.1)
 \end{array}$$

При расчетах состава газовой фазы необходимо решить два уравнения:

$$\begin{aligned}
 \Sigma p &= p_{H_2} + p_H + p_{N_2} + p_N + p_{NH} + p_{NH_2} + p_{NH_3} + p_{N_2H_2} + \\
 &\quad + p_{N_2H_4} + p_{HN_3} + p_{N_3}; \\
 \Sigma p_H &= 3 \Sigma p_N. \quad (19.2)
 \end{aligned}$$

При производстве аммиака  $NH_3$  используется повышенное давление. Подставляя константы и выражая компоненты газовой фазы через  $p_N$  и  $p_H$ , получим:

$$\begin{aligned}
 \Sigma p &= \frac{1}{K'_{H_2}} p_H^2 + p_H + \frac{1}{K'_{N_2}} p_N^2 + p_N + \frac{p_N p_H}{K'_{NH}} + \\
 &\quad + \frac{p_N p_H^2}{K'_{NH_2}} + \frac{p_N p_H^3}{K'_{NH_3}} + \frac{p_N^2 p_H^2}{K'_{N_2H_2}} + \frac{p_N^2 p_H^4}{K'_{N_2H_4}} + \\
 &\quad + \frac{p_N^3 p_H}{K'_{HN_3}} + \frac{p_N^3}{K'_{N_3}}; \quad (19.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Sigma p &= p_H \left( 1 + \frac{p_N}{K'_{NH}} + \frac{p_N^2}{K'_{HN_3}} \right) + p_H^2 \left( \frac{1}{K'_{H_2}} + \frac{p_N}{K'_{NH_2}} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{p_N^2}{K'_{N_2H_2}} \right) + p_H^3 \frac{p_N}{K'_{NH_3}} + p_H^4 \frac{p_N^2}{K'_{N_2H_4}} + \\
 &\quad + p_N \left( 1 + \frac{p_N}{K'_{N_2}} + \frac{p_N^2}{K'_{N_3}} \right); \quad (19.4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 p_H \left( 1 + \frac{2p_H}{K'_{H_2}} \right) &= p_N \left( 3 + \frac{2p_H}{K'_{NH}} \right) + p_N^2 \left( \frac{6}{K'_{N_2}} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{4p_H^2}{K'_{N_2H_2}} \right) + p_N^3 \left( \frac{9}{K'_{N_3}} + \frac{8p_H}{K'_{HN_3}} \right). \quad (19.5)
 \end{aligned}$$

Решение этой системы возможно с использованием ЭВМ методом итераций. Однако, учитывая, что при относительно невысоких давлениях (до  $10^3$  атм) основными компонентами газовой фазы будут  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$ , получим:

$$\Sigma p = \frac{1}{K'_{H_2}} p_H^2 + \frac{1}{K'_{N_2}} p_N^2 + \frac{1}{K'_{NH_3}} p_N p_H^3; \quad (19.6)$$

$$p_H^2 / K'_{H_2} = 3 p_N^2 / K'_{N_2}. \quad (19.7)$$

В результате совместного решения уравнений (19.6) и (19.7) получим:

$$5,196K_1^{1,5} K_2^{0,5} p_{N_2}^2 / K_{NH_3} + p_{N_2} - \Sigma p = 0. \quad (19.8)$$

Введем обозначение  $K_1^{1,5} K_2^{0,5} / K_{NH_3} = A$ . Константа  $A$  представляет собой константу диссоциации  $NH_3$  по реакции  $NH_3 = \frac{1}{2} N_2 + 1,5H_2$ . Изменение энергии Гиббса при образовании из компонентов в стандартных состояниях, по данным [19] и [26], выражено уравнениями:

$$\Delta G_{T,f}^{\circ} = -53\,723 + 116,52T \quad (298-2273\text{ K});$$

$$\lg K = \lg(p_{NH_3} / p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{1,5}) = 2806/T - 6,086. \quad (19.9)$$

Как видно из табл. 19.3, константы  $A$ , рассчитанные по энергиям атомизации, удовлетворительно согласуются с данными [19] для  $K$ , за исключением комнатной температуры. Для  $p_{N_2}$ , решая уравнение (19.8), получим:

$$p_{N_2} = (-2 + \sqrt{4 + 5,196\Sigma p A}) / 5,196A. \quad (19.10)$$

Результаты расчета газовой фазы при  $\Sigma p$ , равном 1 и 400 атм, приведены в табл. 19.3. При этом  $p_{N_2}$  рассчитано по упрощенному уравнению (19.10).

Из табл. 19.3 следует, что в системе  $N_2-H_2$  образуется практически лишь одно химическое соединение  $NH_3$  (аммиак). При давлении 1 атм и 500 К это соединение существенно диссоциирует ( $\alpha=84\%$ ). При повышении давления в системе до 400 атм степень диссоциации  $NH_3$  снижается — при 500 К до 7,7% и при 700 К составляет 41%, в то время как при  $\Sigma p=1$  атм  $NH_3$  при этой температуре диссоциирует почти на 100%. Примеси других азотных соединений водорода остаются на низком уровне как при 1 атм, так и при 400 атм.

Для степени диссоциации  $NH_3$  в системе  $N_2-H_2$  при  $\{H/N\}=3$  получим следующее уравнение:

$$\left( \frac{\alpha+1}{\alpha} \right) = 2,6A\Sigma p / [(4+5,2A\Sigma p)^{1/2} - 2], \quad (19.11)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации в долях единицы.

Аммиак, кроме газообразного, может находиться в конденсированном состоянии ( $T_{пл}=195,43\text{ K}$  и  $T_{кип}=239,73\text{ K}$ ).

Для давления насыщенного пара аммиака по данным [25] получим:

$$\lg p_{NH_3}^{\circ} = -1293/T + 5,395 \quad (195,43-239,73\text{ K}). \quad (19.12)$$

Для реакции испарения  $NH_3$  изменение энергии Гиббса составляет:

$$NH_{3(ж)} = NH_{3(г)}; \Delta G_T^{\circ} = 24\,756 - 103,29T.$$

Если экстраполировать уравнение (19.11) на более высокие температуры, то при повышенных давлениях температуру конденсации получим:

$p$ , атм	1	10	100	400	1000	2977	5276
$T$ , К	239,73	294,2	380,80	(463)	(540)	(673)	(773)
$\lg A$	5,448	3,335	1,221	-0,054	-0,986	-1,897	-2,423
$\lg K$	5,619	4,352	1,283	-0,026	-0,890	-1,917	-2,456
$\alpha$	0,0017	0,006	0,021	0,047	0,108	0,142	0,193

Однако критическая температура конденсации аммиака, по данным [82], составляет 405,55 К при критическом давлении аммиака 111,5 атм. Отсюда следует, что конденсированная фаза  $NH_3$  при температурах  $>405\text{ K}$  не может быть получена.

ТАБЛИЦА 19.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ  $N_2-H_2$  ПРИ  $\{H/N\}=3$  И  $\Sigma p$ , РАВНОМ 1 И 400 АТМ

Параметры	Температура, К									
	298	500	700	1000	1300	1500	500	700	1000	
$-\lg A$	-2,881	0,493	2,021	3,217	3,898	4,201	0,493	2,021	3,217	$\Sigma p=400\text{ атм}$
$-\lg K$	-3,325	0,474	2,077	3,280	3,928	4,215	0,474	2,077	3,280	
$-\lg p_{N_2}$	1,812	0,642	0,6034	0,602	0,602	0,602	-1,155	-1,764	-1,970	
$-\lg p_{H_2}$	1,335	0,165	0,1263	0,125	0,125	0,125	-1,632	-2,241	-2,447	
$-\lg p_{NH_3}$	0,028	1,056	2,512	3,715	4,387	4,690	-2,535	-2,221	-1,430	
$-\lg p_N$	80,716	46,664	32,484	21,833	16,082	13,521	45,766	-31,300	20,547	
$-\lg p_H$	36,283	20,243	13,663	8,709	6,021	4,819	19,345	12,480	7,423	
$-\lg p_{NH}$	59,895	35,757	24,604	17,018	12,934	11,120	33,961	22,237	14,436	
$-\lg p_{NH_2}$	37,170	22,032	16,376	12,207	9,975	8,985	19,338	12,826	8,349	
$-\lg p_{N_2H_2}$	45,688	28,489	22,241	17,650	15,182	14,078	24,898	17,508	12,504	
$-\lg p_{N_2H_4}$	34,349	22,305	19,577	17,667	16,646	16,187	16,917	12,477	9,951	$\Sigma p=1\text{ атм}$
$-\lg p_{HN_3}$	60,810	37,742	28,953	22,144	18,883	17,307	34,150	24,218	17,270	
$-\lg p_{N_3}$	82,46	49,899	36,848	27,082	21,807	19,456	47,205	33,296	23,224	
$\alpha$	0,032	0,84	0,9937	0,9998	1,000	1,000	0,077	0,408	0,874	

В качестве примера выше приведены значения степени диссоциации  $\text{NH}_3$  при температурах конденсации  $\text{NH}_3$  в зависимости от суммарного давления газовой фазы в интервале 239,73—773 К. Константа  $A$  рассчитана по уравнению

$$\lg A = 2735/T - 5,961, \quad (19.12a)$$

а также по уравнению для  $K$  с удовлетворительной сходностью.

Сопоставление приведенных выше данных с температурами конденсации газообразного  $\text{NH}_3$  в зависимости от давления в системе показывает, что при 400 атм допустимая температура, при которой образующийся  $\text{NH}_3$  может конденсироваться, должна быть не выше 460 К. Однако эта температура уже выше критической 405 К. Переход из газообразного состояния в конденсированное позволяет выводить из газообразного состояния конечный продукт и увеличивать степень превращения азота и водорода в конечный продукт — аммиак. С этих позиций оптимальная температура, при которой необходимо вести процесс, не должна превышать критическую температуру конденсации  $\text{NH}_3$ . Вместе с тем при пониженных температурах процесс химической реакции образования  $\text{NH}_3$  из компонентов будет медленным, поэтому оптимальная температура может быть выше, но близка к критической температуре конденсации. Существенную роль в ускорении процесса образования конечного продукта могут играть соответствующие катализаторы. Но это выходит за рамки нашего анализа и требует специального рассмотрения.

Поскольку при давлении 1 атм аммиак интенсивно диссоциирует уже при относительно невысоких температурах, в газовой фазе появляются неравновесные активные атомы азота в значительно больших концентрациях, чем при диссоциации молекулярного азота. Это свойство используют для получения нитридов, в том числе и метастабильных при заданных условиях по отношению к молекулярному азоту.

## Глава 20

### СИСТЕМЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЗОТОМ

#### 1. СИСТЕМА $\text{Li}-\text{N}$

В системе  $\text{Li}-\text{N}$ , как следует из диаграммы состояния (рис. 20.1) [27], образуется химическое соединение  $\text{Li}_3\text{N}$ . Имеются данные [19] об образовании в газообразном состоянии молекул  $\text{LiN}$ . Для давлений насыщенного пара лития по данным [28] получены уравнения:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Li}}^{\circ} &= -8303/T + 5,6627 \quad (298-453,69 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Li}}^{\circ} &= -8020/T + 5,0395 \quad (453,69-1000 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Li}}^{\circ} &= -7764/T + 4,7831 \quad (1000-1611 \text{ K}). \end{aligned} \quad (20.1)$$

В насыщенном паре лития, кроме атомов  $\text{Li}$ , образуются молекулы  $\text{Li}_2$ . Константа диссоциации  $K'_{\text{Li}_2}$ , по данным [28], определяется уравнениями:

$$\begin{aligned} \lg K'_{\text{Li}_2} &= -5466/T + 4,3643 \quad (298-1000 \text{ K}); \\ \lg K'_{\text{Li}_2} &= -5599/T + 4,4972 \quad (1000-2500 \text{ K}). \end{aligned} \quad (20.2)$$

Из уравнений (20.1) и (20.2) получим:

$$\lg p_{\text{Li}_2}^{\circ} = -11\,140/T + 6,961 \quad (298-453,7 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{Li}_2}^{\circ} = -10\,574/T + 5,715 \quad (453,7-1000 \text{ K}); \quad (20.3)$$

$$\lg p_{\text{Li}_2}^{\circ} = -9930/T + 5,069 \quad (1000-1611 \text{ K}).$$

Для суммарного давления насыщенных паров лития получим:

$$\begin{aligned} \lg \Sigma p_{\text{Li}_2}^{\circ} &= -8303/T + 5,663 \quad (298-453,69 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p_{\text{Li}_2}^{\circ} &= -8026/T + 5,051 \quad (453,69-1000 \text{ K}); \\ \lg \Sigma p_{\text{Li}_2}^{\circ} &= -7899/T + 4,904 \quad (1000-1611 \text{ K}). \end{aligned} \quad (20.4)$$

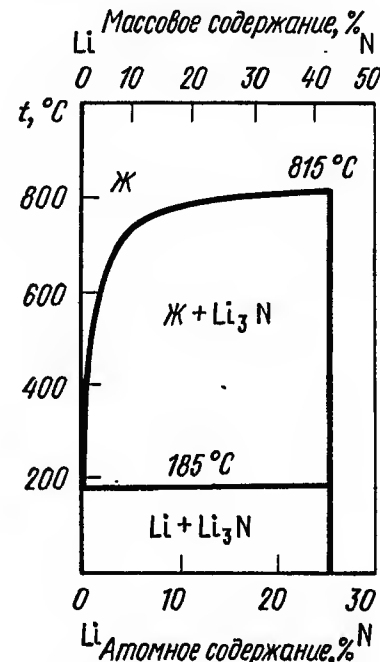


Рис. 20.1. Диаграмма состояния  $\text{Li}-\text{N}$

Температура кипения лития 1611 К при содержании  $\text{Li}_2$  в насыщенном паре 8%. По данным [19] для насыщенного пара лития получены следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Li}}^{\circ} &= -8383/T + 5,686 \quad (298-453,6 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Li}}^{\circ} &= -8091/T + 5,044 \quad (453,6-1000 \text{ K}); \end{aligned} \quad (20.5)$$

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Li}_2}^{\circ} &= -7832/T + 4,784 \quad (1000-1600 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Li}_2}^{\circ} &= -10\,979/T + 7,124 \quad (298-453,6 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Li}_2}^{\circ} &= -10\,319/T + 5,668 \quad (453,6-1000 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Li}_2}^{\circ} &= -9730/T + 5,081 \quad (1000-1600 \text{ K}). \end{aligned} \quad (20.6)$$

Температура кипения лития по уравнениям (20.5) и (20.6) составляет 1620 К и концентрация молекул  $\text{Li}_2$  11%. В справочной таблице [39] приведена температура кипения 1615 К. Таким образом, данные о давлении и

составе насыщенного пара лития вполне удовлетворительно согласуются.

Для константы атомизации азота по данным [28] получены уравнения:

$$\begin{aligned} \lg K'_{N_2} &= -49\,514/T + 6,450 \quad (298-1000 \text{ K}); \\ \lg K'_{N_2} &= -49\,936/T + 6,872 \quad (1000-2000 \text{ K}). \end{aligned} \quad (20.7)$$

Для константы реакции образования газообразного нитрида лития  $\text{LiN}$  [19]  $\text{Li} + 1/2 \text{N}_2 = \text{LiN}$  (обозначим  $\lg(p_{\text{LiN}}/p_{\text{N}_2}^{1/2} a_{\text{Li}}) = \lg K_{\text{LiN}}$ ) получены уравнения:

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{LiN}} &= -17\,466/T + 4,296 \quad (298-453,6 \text{ K}); \\ \lg K_{\text{LiN}} &= -17\,167/T + 3,636 \quad (453,6-1000 \text{ K}); \\ \lg K_{\text{LiN}} &= -16\,935/T + 3,405 \quad (1000-1600 \text{ K}). \end{aligned} \quad (20.8)$$

Учитывая, что константа атомизации  $K'_{\text{LiN}} = p_{\text{Li}} p_{\text{N}} / p_{\text{LiN}} = p_{\text{Li}}^0 K_{\text{N}_2}^{1/2} / K_{\text{LiN}}$ .

Из уравнений (20.5) — (20.8) получим:

$$\begin{aligned} \lg K'_{\text{LiN}} &= -15\,594/T + 4,592 \quad (298-453,6 \text{ K}); \\ \lg K'_{\text{LiN}} &= -15\,612/T + 4,629 \quad (453,6-1000 \text{ K}); \\ \lg K'_{\text{LiN}} &= -15\,807/T + 4,814 \quad (1000-1600 \text{ K}). \end{aligned} \quad (20.9)$$

Энергия атомизации  $\text{LiN}$ , с учетом уравнения взаимосвязи константы с  $D_0$  для двухатомных молекул, равна 256 кДж/моль.

Для химического соединения  $\text{Li}_3\text{N}$  изменение энергии Гиббса образования из компонентов в стандартных состояниях приведено в ряде справочных изданий. По данным [27]:

$$\begin{aligned} 3\text{Li} + 1/2 \text{N}_2 &= \text{Li}_3\text{N}; \Delta G_f^\circ = -198\,740 + 143,09T \quad (298-452 \text{ K}); \\ 3\text{Li}_\text{ж} + 1/2 \text{N}_2 &= \text{Li}_3\text{N}; \Delta G_f^\circ = -209\,911 + 167,78T \quad (452-777 \text{ K}). \end{aligned}$$

По данным [26]:

$$3\text{Li}_\text{ж} + 1/2 \text{N}_2 = \text{Li}_3\text{N}; \Delta G_f^\circ = -200\,832 + 159,4T \quad (454-1273 \text{ K}).$$

По таблицам справочника [19] получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= -197\,974 + 147,03T \quad (298-454 \text{ K}); \\ \Delta G_f^\circ &= -207\,422 + 167,82T \quad (454-1088 \text{ K}); \\ \Delta G_f^\circ &= -196\,150 + 156,57T \quad (1088-1300 \text{ K}); \end{aligned} \quad (20.10)$$

Сопоставление данных об изменении энергии Гиббса образования нитрида лития показывает их удовлетворительное согласие. Для давления азота над  $\text{Li}_3\text{N}$  из уравнений (20.10) получим:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{Li}}^6 &= -20\,680/T + 15,359 \quad (298-454 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{Li}}^6 &= -21\,667/T + 17,531 \quad (454-1088 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{Li}}^6 &= -20\,490/T + 16,449 \quad (1088-1300 \text{ K}). \end{aligned} \quad (20.11)$$

По уравнению (20.11) получим давление азота 1 атм при 1246 К. Давление насыщенного пара лития при этой температуре составляет 0,037 атм. Следовательно, диссоциация  $\text{Li}_3\text{N}$  при 1246 К является неконгруэнтной.

Однако, как показал предварительный анализ, при 1000 К диссоциация  $\text{Li}_3\text{N}$  приобретает конгруэнтность.

Для расчета конгруэнтного перехода нитрида лития используем балансовое уравнение  $\Sigma p_{\text{Li}} = 3\Sigma p_{\text{N}}$ , или, учитывая  $\Sigma p_{\text{Li}} = p_{\text{Li}} + 2p_{\text{Li}_2} + p_{\text{LiN}}$ ,  $\Sigma p_{\text{N}} = p_{\text{N}} + 2p_{\text{N}_2} + p_{\text{LiN}}$ , получим:

$$p_{\text{Li}} + 2p_{\text{Li}_2} = 3p_{\text{N}} + 6p_{\text{N}_2} + 2p_{\text{LiN}}.$$

В рассматриваемом интервале температур  $p_{\text{N}}$  и  $p_{\text{LiN}} \ll p_{\text{N}_2}$  и  $p_{\text{Li}_2} \ll p_{\text{Li}}$  в качестве первого приближения используем уравнение

$$p_{\text{Li}} \approx 6p_{\text{N}_2}. \quad (20.12)$$

Учитывая константу образования  $\text{Li}_3\text{N}$  по уравнению (20.11) и подставляя в уравнение (20.12), получим:

$$p_{\text{Li}}^7 \approx 6p_{\text{Li}}^6 K \quad (20.13)$$

Термодинамические константы системы  $\text{Li}-\text{N}$  и результаты расчета диссоциации  $\text{Li}_3\text{N}$  приведены в табл. 20.1.

ТАБЛИЦА 20.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $\text{Li}-\text{N}$   
И ГАЗОВАЯ ФАЗА ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Li}_3\text{N}$

Параметры	Температура, К						
	298	453,69	600	800	1000	1029	1246
<b>Система <math>\text{Li}-\text{N}</math></b>							
$-\lg p_{\text{Li}}^0$	22,186	12,639	8,295	4,960	2,981	2,762	1,448
$-\lg K_{\text{Li}_2}$	13,969	7,684	4,778	2,485	1,102	0,944	—0,004
$-\lg K'_{\text{N}_2}$	159,620	102,686	76,176	55,497	43,064	41,657	33,205
$-\lg p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Li}}^6$	54,002	30,223	18,581	9,553	4,136	3,525	—0,004
$-\lg K'_{\text{LiN}}$	47,711	29,779	21,391	14,886	10,983	10,548	7,872
<b>Диссоциация <math>\text{Li}_3\text{N}</math></b>							
$-\lg p_{\text{Li}}$	26,620	15,040	9,653	5,507	3,036	2,762	1,448
$-\lg p_{\text{Li}_2}$	39,271	22,395	14,528	8,529	4,970	4,580	2,900
$-\lg p_{\text{LiN}}$	82,418	44,513	31,571	21,512	15,488	14,805	10,176
$-\lg p_{\text{N}}$	93,509	59,252	43,309	30,891	23,435	22,591	16,600
$-\lg p_{\text{N}_2}$	27,398	15,818	10,441	6,285	3,806	3,525	—0,004
$-\lg \Sigma p$	26,553	14,973	9,587	5,440	2,964	2,687	—0,020
$-\lg a_{\text{Li}}$	4,434	2,401	1,358	0,546	0,055	0,000	0,000
Объемный состав, %							
Li	85,72	85,72	85,72	85,54	84,64	84,20	3,41
Li <sub>2</sub>	—	—	—	0,08	0,99	1,28	0,12
N <sub>2</sub>	14,28	14,28	14,28	14,28	14,37	14,52	96,47

Как следует из табл. 20.1, концентрация атомарного азота и молекул  $\text{LiN}$  пренебрежимо мала, а содержание  $\text{Li}_2$  в газовой фазе достигает 1% лишь при температуре ~1000 К. Для активности лития в продуктах диссоциации получим уравнения:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Li}} &= -1506/T + 0,919 \quad (298-453,69 \text{ K}); \\ \lg a_{\text{Li}} &= -1948/T + 1,893 \quad (453,69-1000 \text{ K}). \end{aligned} \quad (20.14)$$

По уравнению (20.14) при 1029 К активность лития равна 1. Следовательно, при температурах >1029 К нитрид лития теряет конгруэнтность и реакция диссоциации протекает по уравнению:  $2\text{Li}_3\text{N} = 6\text{Li}_\text{ж} + \text{N}_2$ . Однако

эта температура соответствует равновесному разложению нитрида лития. В условиях открытой системы рассмотрим баланс потоков, т. е.  $\Sigma \omega_{Li} = 6\omega_{N_2}$ . Если не учитывать  $\omega_{Li_2}$ , то  $\omega_{Li} = 6\omega_{N_2}$  или

$$\lg p_{Li} = \frac{1}{7} [6 \lg p_{Li}^0 + \lg K_{(20.11)} + \frac{1}{2} \lg (28,013/6,939)]. \quad (20.15)$$

Для интервала 600—1000 К получим:

$$\lg a_{Li} = -2071/T + 1,982. \quad (20.16)$$

Активность лития, равную 1, по уравнению (20.16) получим при 1045 К, что близко к температуре плавления  $Li_3N$  на диаграмме состояния  $Li-N$ .

Для суммарного давления газовой фазы и основных компонентов над  $Li_3N$  получим:

$T, K$	298—453,69	453,69—1029
$\lg \Sigma p$	—10 071/ $T+7,230$	—9970/ $T+7,002$
$\lg p_{Li}$	—10 071/ $T+7,157$	—9963/ $T+6,920$
$\lg p_{Li_2}$	—14 676/ $T+9,953$	—14 456/ $T+9,469$
$\lg p_{N_2}$	—10 071/ $T+6,379$	—9975/ $T+6,169$

## 2. СИСТЕМА Na—N

Для системы  $Na-N$  указывают [27] на существование двух химических соединений  $Na_3N$  и  $NaN_3$ . В работе [27] приведено уравнение для стандартной энергии Гиббса при образовании соединения  $NaN_3$  из компонентов в стандартных состояниях:

$$\frac{2}{3}Na + N_2 = \frac{2}{3}NaN_3; \Delta G_T^\circ = 14\,226 + 179,08\,T.$$

Вместе с тем отмечается, что температура диссоциации  $NaN_3$  равна 573 К. Эти данные противоречивы, так как если принять, что реакция диссоциации  $\frac{2}{3}NaN_3 = \frac{2}{3}Na + N_2$ , то по уравнению для  $\Delta G_T^\circ(NaN_3)$  при 573 К получим  $\lg p_{N_2} = 10,65$ , а при 298 К давление азота получим еще более высоким.

Если принять, что более стабильным химическим соединением в системе  $Na-N$  является нитрид  $Na_3N$ , диссоциация которого протекает по реакции  $2Na_3N = 6Na + N_2$ , и при 573 К давление  $p_{N_2} = 1$  атм, а давление насыщенного пара натрия, согласно данным [28], выражено уравнениями:

$T, K$	298—371,01	371,01—1000
$\lg p_{Na}^0$	—5601/ $T+5,297$	—5338/ $T+4,587$
$\lg K_{Na_2}$		—3883/ $T+4,152$
$\lg \Sigma p_{Na_2}^0$		—5378/ $T+4,696$

Температура кипения натрия равна 1154 К.

Концентрация  $Na_2$  в насыщенных парах при температуре кипения составляет ~10%. При 573 К  $\lg p_{Na}^0 = -4,729$ , то отсюда следует, что диссоциация  $Na_3N$  имеет конгруэнтный характер, так как  $6p_{N_2} > p_{Na}$ . Изменение энтропии реакции образования  $Na_3N$  принимаем средним между  $Li_3N$  и  $K_3N$ , т. е. 275 Дж/(моль·К). Тогда для энергии Гиббса образования  $Na_3N$  из компонентов в стандартных состояниях получим:

$$\begin{aligned} T, K & 298-371,01 & 371,01-573 \\ \Delta G_T^\circ & -142\,000+233T & -157\,575+275T \\ \lg p_{N_2} a_{Na}^6 & -7416/T+12,17 & -8230/T+14,363 \end{aligned} \quad (20.18)$$

Очевидно, что уравнение (20.18) требует проверки. Конгруэнтность  $Na_3N$  возможна лишь при температурах  $< 25^\circ C$ .

## 3. СИСТЕМА K—N

Указывается на образование двух химических соединений калия с азотом:  $K_3N$  и  $KN_3$  [27]. Температура плавления  $K_3N$  составляет 616 К, а  $KN_3$  — 660 К. Температура диссоциации  $K_3N$  628 К. В справочнике [15] указан тепловой эффект образования  $K_3N$  из компонентов в стандартных состояниях при 298 К  $\Delta H_{f,298}^\circ = -73\,220$  Дж/моль.

Для насыщенного пара калия получено:

$$\begin{aligned} T, K & 298,15-336,86 & 336,86-1000 \\ \lg p_K^0 & -4640/T+4,9625 & -4394/T+4,230 \\ \lg K'_{K_2} & -2722/T+3,813 & (298-1000\,K) \\ \lg \Sigma p_K^0 & - & -4417/T+4,300 \end{aligned} \quad (20.19)$$

Концентрация молекул  $K_2$  в насыщенном паре калия при температуре кипения составляет 6%. Учитывая, что при 628 К  $p_{N_2}$  при диссоциации  $K_3N$  равно 1 атм, а тепловой эффект реакции  $2K_3N = 6K_{ж} + N_2$  равен:  $2\Delta H_{f,298}^\circ(K_3N) + 6(\Delta H_{K_{ж}} - \Delta H_{K_{ж}}) = \Delta H = 160\,326$  Дж/моль.

Изменение приведенного потенциала в случае линейной зависимости составит  $\Delta \Phi_T = 160\,326/628 = 255,36$  Дж/(моль·К). Отсюда для указанной реакции получим:

$$\begin{aligned} T, K & 298-336,86 & 336,86-628 \\ \Delta G_T^\circ & 146\,440-213,02T & 160\,326-255,36T \\ \lg p_{N_2} \cdot a_K^6 & -7649/T+11,178 & -8374/T+13,338 \end{aligned} \quad (20.20)$$

При конгруэнтном испарении  $p_{N_2} = 6p_K$ . Из уравнений (20.19) и (20.20) получим:  $\lg a_K = -565/T+1,18$ .

Отсюда  $a_K < 1$  при  $T < 478$  К. Следовательно, при температурах  $< 478$  К, согласно приведенной выше оценке, диссоциация  $K_3N$  имеет конгруэнтный характер. Константа атомизации молекул  $K_2$

$$\begin{aligned} T, K & 298-336,86 & 336,86-1000 \\ \lg K'_{K_2} & -2697/T+3,756 & -2727/T+3,818 \end{aligned}$$

Проверка на содержание молекул  $K_2$  в насыщенном паре показывает, что при 478 К их концентрация менее 0,04%. Следовательно, нет необходимости их учитывать. Однако заключение о разложении нитрида калия и энергии Гиббса образования этого нитрида оценены приблизительно.

## 4. СИСТЕМА Rb—N

Подобно другим щелочным системам установлены химические соединения  $Rb_3N$  и  $RbN_3$  [27], термодинамические константы которых неизвестны. Насыщенный пар рубидия подобно другим щелочным элементам наряду с атомами содержит молекулы  $Rb_2$ . Термодинамические константы, согласно [28], можно описать следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} T, K & 298,15-312,47 & 312,47-1000 \\ \lg p_{Rb}^0 & -4222/T+4,8568 & -3990/T+4,1132 \\ \lg p_{Rb_2}^0 & -5886/T+5,9774 & -5422/T+4,4902 \\ \lg \Sigma p_{Rb_2}^0 & - & -4005/T+1,1625 \\ \lg K'_{Rb_2} & -2558/T+3,7362 & (298-1000\,K) \end{aligned} \quad (20.21)$$

Температура кипения рубидия составляет 962 К, концентрация молекул  $Rb_2$  при температуре кипения в насыщенном паре рубидия 7%. Принимаем



температуры плавления и диссоциации  $Rb_3N$  равными 608 и 645 К, т.е. средние между этими величинами для калия и цезия. Тепловой эффект образования  $Rb_3N$  принимаем таким же, как для нитридов калия и цезия:

$$\Delta H_{298}^\circ = -73,22 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{пл(6Rb)} = 13\,152 - 42,09T.$$

Изменение энергии Гиббса при образовании  $Rb_3N$  из компонентов в стандартных состояниях получим:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & 298,15-312,47 & 312,47-1000 \\ 2\Delta G_T^\circ(Rb_3N) & -146\,440+205,34T & -159\,590+247,43T \\ \lg p_{N_2} \cdot a_{Rb}^6 & -7645/T+10,725 & -8335/T+12,923 \end{aligned} \quad (20.22)$$

Конгруэнтность испарения  $Rb_3N$  согласно этим оценкам возможна при температурах  $<543$  К.

## 5. СИСТЕМА Cs—N

Температура плавления  $Cs_3N$  599 К, диссоциации 663 К, температура плавления  $CsN_3$  587 К [27]. Термодинамические константы нитрида цезия  $Cs_3N$  оцениваем аналогично предыдущим по температуре диссоциации  $Cs_3N$  и изменению приведенного потенциала при температуре разложения нитрида. Для давления насыщенного пара цезия по данным [28] получим:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & 298,15-301,59 & 301,59-1000 \\ \lg p_{Cs}^\circ & -3994/T+4,709 & -3766/T+3,954 \\ \lg p_{Cs_2}^\circ & -5686/T+5,865 & -5230/T+4,355 \\ \lg K_{Cs_2}^\circ & — & -2302/T+3,553 \\ \lg \Sigma p_{Cs_2}^\circ & — & -3781/T+4,003 \end{aligned} \quad (20.23)$$

Температура кипения цезия составляет 944 К [39], концентрация молекул  $Cs_2$  в насыщенном паре при температуре кипения 7%. Изменение энергии Гиббса для плавления цезия при переходе от твердого состояния к жидкому на шесть атомов цезия [28] определяется выражением

$$\Delta G_{пл} = 12\,576 - 41,70T.$$

Если принять тепловой эффект образования  $Cs_3N$  из компонентов таким же, как и для калия,  $-73\,220$  Дж/моль и температуру разложения 663 К, то для  $\Delta G_T^\circ$  диссоциации  $Cs_3N$  с образованием 1 моля  $N_2$  получим

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & 298,15-301,59 & 301,59-800 \\ \Delta G_T^\circ & 146\,440-198,14T & 159\,016-239,84T \\ \lg p_{N_2} \cdot a_{Cs}^6 & -7649/T+10,349 & -8305/T+12,527 \end{aligned} \quad (20.24)$$

По уравнениям (20.23) и (20.24) конгруэнтное испарение  $Cs_3N$  возможно при температурах  $<590$  К.

## Глава 21

### НИТРИДЫ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Все элементы этой группы образуют кристаллические фазы вида  $Me_3N_2$ .

## 1. СИСТЕМА Be—N

Давления насыщенного пара бериллия по данным [28] выражены уравнениями:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & 298-1560 & 1560-2745 \\ \lg p_{Be}^\circ & -16\,889/T+6,499 & -15\,676/T+5,720 \end{aligned} \quad (21.1)$$

Для образования  $BeN_T$  и  $Be_3N_2$  из компонентов в стандартных состояниях по данным [19] получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ & \lg \frac{p_{BeN}}{a_{Be} p_{N_2}^{1/2}} (21.2) & T, \text{ К} \\ 425\,925-100,79T & -22\,246/T+5,264 & 298-1000 \\ 416\,203-90,83T & -21\,738/T+4,744 & 1000-2000 \\ 398\,360-82,17T & -20\,806/T+4,292 & 2000-2745 \\ 95\,675+27,66T & -4997/T+1,444^* & 2745-3000 \end{aligned}$$

$$^* \lg (p_{BeN}/p_{Be} p_{N_2}^{1/2}).$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ & \lg a_{Be}^3 \cdot p_{N_2} (21.3) & T, \text{ К} \\ -587\,980+185,02T & -30\,710/T+9,663 & 298-1560 \\ -616\,420+203,22T & -32\,196/T+10,614 & 1560-2473 \\ -490\,553+152,30T & -25\,622/T+7,955 & 2473-2745 \\ -1\,372\,680+472,04T & -71\,695/T+24,655^* & 2745-3000 \end{aligned}$$

$$^* \lg p_{Be}^3 \cdot p_{N_2}.$$

Из уравнений (21.2), (19.1) и (21.1) получим следующие уравнения для константы атомизации  $BeN_T$ :

$$\lg K_{BeN}^\circ = -19\,400/T+4,520 \quad (298-1560 \text{ К});$$

$$\lg K_{BeN}^\circ = -20\,075/T+4,953 \quad (1560-2473 \text{ К});$$

$$\lg K_{BeN}^\circ = -19\,900/T+4,882 \quad (2473-2745 \text{ К});$$

$$\lg K_{BeN}^\circ = -20\,119/T+4,956 \quad (2745-3000 \text{ К}).$$

Термодинамические константы системы Be—N и состав газовой фазы при равновесии  $Be_3N_2$ —Be приведены в табл. 21.1.

ТАБЛИЦА 21.1  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  
И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1560	2000	2473	2745	3000
<b>Система Be—N</b>							
$-\lg p_{Be}^\circ$	50,745	10,493	4,328	2,168	0,619	0,00	0,00
$-\lg K_{N_2}^\circ$	159,620	43,064	25,138	18,096	13,289	11,275	9,719
$-\lg K_{BeN}^\circ$	60,548	14,880	7,916	5,085	3,165	2,370	1,750
$-\lg a_{Be}^3 \cdot p_{N_2}$	93,347	20,977	10,023	5,480	2,405	1,379	-0,754*
<b>Равновесие <math>Be_3N_2</math>—Be</b>							
$-\lg p_{N_2}$	93,347	20,977	10,023	5,480	2,405	1,379	—
$-\lg p_N$	126,484	32,021	17,581	11,788	7,847	6,327	—
$-\lg p_{BeN}$	116,681	27,634	13,993	8,871	5,301	3,957	—
$-\lg \Sigma p$	50,745	10,493	4,328	2,168	0,612	-0,018	—
Объемный состав, %:							
$N_2$	—	—	—	0,05	1,61	4,01	—
BeN	—	—	—	—	0,002	0,01	—
* $\lg p_{Be}^3 \cdot p_{N_2}$ .							

До 2000 К концентрация азота в газовой фазе составляет  $<0,05\%$ . Над жидким нитридом в интервале 2473—2745 К для суммарного давления газовой фазы и  $p_{N_2}$  получим:

$$\lg \Sigma p = -15\,723/T + 5,746; \lg p_{N_2} = -25\,606/T + 7,949.$$

Температура кипения составляет 2736 К.

Диссоциацию  $Be_3N_2$  рассчитываем по балансовому уравнению

$$\frac{3}{K'_{N_2}} p_N^{8/3} + 1,5 p_N^{5/3} + \frac{p_{Be}(K'_{N_2}K)^{1/3}}{2K'_{BeN}} p_N = p_{Be}^{1/3} (K'_{N_2}K)^{1/3}. \quad (21.4)$$

Однако, как показывает анализ, слагаемыми  $p_{BeN}$  и  $p_N$  при температурах  $<2400$  К можно пренебречь и уравнение (21.4) упрощается (табл. 21.2):

$$3p_{N_2} = p_{Be} \text{ или } p_{Be}^4 = 3p_{Be}^3 K.$$

ТАБЛИЦА 21.2

СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1560	2000	2473	2745	3000
$-\lg p_{Be}$	61,276	12,987	5,633	2,877	0,946	0,226	—0,318
$-\lg p_{N_2}$	61,753	13,464	6,110	3,354	1,423	0,703	0,159
$-\lg p_N$	110,687	28,264	15,624	10,725	7,356	5,989	4,939
$-\lg p_{BeN}$	111,415	26,371	13,341	8,517	5,137	3,844	2,871
$-\lg \Sigma p$	61,151	12,862	5,508	2,752	0,821	0,100	—0,443
$-\lg a_{Be}$	10,531	2,494	1,305	0,709	0,327	0,226	—
Объемный состав, %:							
Be	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	74,98	74,97
N <sub>2</sub>	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	24,98
BeN	—	—	—	—	0,005	0,02	0,05

Для суммарного давления газовой фазы получим:

$$\begin{aligned} T, K & 1000-2473 & 2473-3000 \\ \lg \Sigma p & -20\,215/T + 7,353 & -17\,794/T + 6,374 \end{aligned}$$

Температура кипения  $Be_3N_2$  составляет 2790 К. В работе [22] приведены данные по давлениям газовой фазы над  $Be_3N_2$  в интервале 1977—2673 К. Давления в указанном интервале температур изменяются от  $10^{-3}$  до 760 мм рт. ст. и могут быть выражены уравнением

$$\lg \Sigma p = -44\,645/T + 16,702.$$

Согласно этим данным, температура кипения (2673 К) близка к приведенной выше по расчету диссоциации. Однако наклон кривой очень велик и не может быть согласован с тепловым эффектом испарения  $Be_3N_2$ , поэтому данные приведенного выше расчета более надежны.

## 2. СИСТЕМА Mg—N

В системе образуются  $Mg_3N_2$  в конденсированном состоянии и  $MgN$  в газообразном [19]. Для давления насыщенных паров магния по данным [19] получены уравнения:

$$\begin{aligned} T, K & 298-922 & 922-1376 & 1376-2500 \\ \lg p_{Mg}^\circ & -7635/T + 5,797 & -6842/T + 4,972 & -6161/T + 4,477 \end{aligned} \quad (21.5)$$

Энергии Гиббса образования  $Mg_3N_2$  и  $MgN$  из компонентов в стандартных состояниях по данным [19]:

$$\begin{aligned} T, K & 298-922 & 922-1376 & 1376-2500 \\ \Delta G_{T(Mg_3N_2)}^\circ & 287458-91,84T & 271910-75,06T & 140658+20,29T \\ \lg(p_{MgN}/a_{Mg} \cdot p_{N_2}^{1/2}) & -15014/T + 4,797 & -14202/T + 3,920 & -7347/T - 1,060 \end{aligned} \quad (21.6)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{T(Mg_3N_2)}^\circ & -461110+201,92T & -489377+232,50T & -864200+504,55T \\ \lg a_{Mg}^3 \cdot p_{N_2} & -24084/T + 10,546 & -25560/T + 12,144 & -45137/T + 26,353 \end{aligned} \quad (21.7)$$

Из уравнений (21.6), (19.1) и (21.5) для константы атомизации  $MgN$  получим:

$$\begin{aligned} T, K & 298-922 & 922-1376 & 1376-2500 \\ \lg K'_{MgN} & -17\,378/T + 4,225 & -17\,608/T + 4,448 & -17\,784/T + 4,578 \end{aligned} \quad (21.8)$$

Термодинамические константы и состав газовой фазы в условиях равновесия  $Mg_3N_2$ —Mg приведены в табл. 21.3.

ТАБЛИЦА 21.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Mg—N  
И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ  $Mg_3N_2$ —Mg  
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $Mg_3N_2$

Параметры	Температура, К				
	298	922	1000	1376	1873
<b>Система Mg—N</b>					
$-\lg p_{Mg}^\circ$	19,809	2,483	1,870	0,000	—
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	47,253	43,064	29,410	19,789
$-\lg K'_{MgN}$	54,061	14,623	13,120	8,309	4,917
$-\lg a_{Mg}^3 \cdot p_{N_2}$	70,332	15,576	13,416	6,441	—2,254
<b>Равновесие <math>Mg_3N_2</math>—Mg</b>					
$-\lg p_{N_2}$	70,232	15,576	13,416	6,441	—2,254
$-\lg p_N$	114,926	31,415	28,240	17,930	8,768
$-\lg p_{MgN}$	80,674	19,275	16,990	9,621	3,851
$-\lg \Sigma p$	19,809	2,483	1,870	0,00	—2,256
Объемный состав, %:					
Mg	100	100	100	100	0,55
N <sub>2</sub>	—	—	—	—	99,45

Параметры	Температура, К				
	298	922	1000	1376	1873
<i>Диссоциация <math>Mg_3N_2</math></i>					
$-\lg p_{Mg}$	32,296	5,637	4,637	1,491	-0,683
$-\lg p_{N_2}$	32,773	6,114	5,114	1,968	-0,206
$-\lg p_N$	96,196	26,684	24,089	15,694	9,792
$-\lg p_{MgN}$	61,944	14,544	12,839	7,385	4,875
$-\lg \Sigma p$	32,171	5,512	4,512	1,366	-0,808
$-\lg a_{Mg}$	12,362	3,029	2,642	1,366	—
Объемный состав, %:					
Mg	75	75	75	75	75
N <sub>2</sub>	25	25	25	25	25

Диссоциацию  $Mg_3N_2$  рассчитываем по уравнению, подобному уравнению для  $Be_3N_2$ . Для суммарных давлений газовой фазы при диссоциации  $Mg_3N_2$  получим:  $\lg \Sigma p = -11\,476/T + 6,935$ . Температура кипения  $Mg_3N_2$  1655 К, на 280 К выше температуры кипения магния.

Из данных табл. 21.3 следует, что азот не инертен к магнию и при соответствующей активации способен образовывать стабильные нитриды.

В работе [22] приведены давления газовой фазы без указания состава для интервала 1533—1875 К от  $10^{-3}$  до 1 мм рт. ст. Эти данные можно выразить уравнением:  $\lg p = -25\,214/T + 10,567$ . Температура кипения ( $p=1$  атм), согласно этому уравнению, составляет 2386 К, на 700 К выше полученной по расчету диссоциации  $Mg_3N_2$ . По-видимому, эти данные, так же как и данные для нитрида бериллия, содержат существенные погрешности. Наклон кривой для давления газовой фазы близок к наклону кривой для константы образования нитрида магния. Так, для энергии Гиббса образования  $Mg_3N_2$  в интервале 298—923 К в работе [22] приведено выражение

$$\Delta G_f^\circ = -115\,500 + 48,5T \text{ (кал)}; \lg a_{Mg}^\circ \cdot p_{N_2} = -25\,240/T + 10,555,$$

что совпадает с приведенным выше уравнением для  $p_{N_2}$ , однако для другого интервала температур.

### 3. СИСТЕМА Ca—N

Давления насыщенного пара кальция по данным [28]:

T, К	298—716	716—1115	1115—1800
$\lg p_{Ca}^\circ$	$-9236/T + 5,740$	$-8937/T + 5,323$	$-8120/T + 4,590$ (21.9)

Диаграмма состояния системы Ca—N приведена на рис. 21.1.

Изменения энергии Гиббса и константы образования  $Ca_3N_2$  из компонентов в стандартных состояниях [15]:

$T, K$	298—737	737—1123		
$\Delta G_f^\circ (Ca_3N_2)$	$-439\,512 + 209,74T$	$-442\,324 + 213,55T$		
$\lg a_{Ca}^\circ \cdot p_{N_2}$	$-22\,956/T + 10,995$	$-23\,103/T + 11,154$		
$T, K$	1123—1468	1468—1765	1765—2000	(21.10)

(21.10)

$$\Delta G_f^\circ (Ca_3N_2) = -467972 + 236,40T = -400962 + 190,75T = -853300 + 447,04T$$

$$\lg a_{Ca}^\circ \cdot p_{N_2} = -24442/T + 12,347 = -20942/T + 9,963 = -44568/T + 23,349$$

По О. Кубашевскому [12] и Е. Фромму [27]:

$$\Delta G_f^\circ = -435\,136 + 198,74T \text{ (298+1112 К)}; [12]$$

$$\Delta G_f^\circ = -439\,320 + 209,20T \text{ (298—1103 К)}. [27]$$

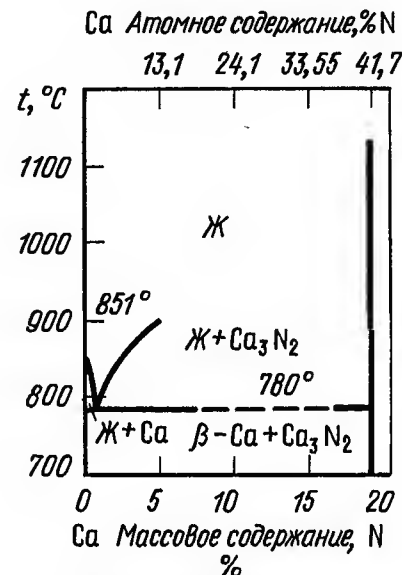


Рис. 21.1. Диаграмма состояния Ca—N

В ряде работ [13, 27] отмечается, что в системах щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) с азотом образуются химические соединения  $Ca(N_3)_2$ ,  $Sr(N_3)_2$ ,  $Ba(N_3)_2$ . Однако эти соединения образуются с положительными изменениями энергии Гиббса, следовательно, стабильны лишь при высоких давлениях азота, поэтому они не рассмотрены при анализе систем азота со ЩЗМ. Газообразные соединения  $BeN$  и  $MgN$ , как следует из приведенного выше анализа, также не играют существенной роли в составе газовой фазы. Для кальция, стронция и бария образование соединений вида  $MeN$ , не установлено, поэтому в системе Ca—N учитываем только образование химического соединения  $Ca_3N_2$ .

В табл. 21.4 приведены термодинамические константы системы Ca—N и параметры газовой фазы в условиях равновесия  $Ca_3N_2$ —Ca и при диссоциации  $Ca_3N_2$ .

Расчет диссоциации  $Ca_3N_2$  по упрощенному уравнению (21.4). Для суммарного давления газовой фазы и активности кальция в продуктах диссоциации получим:

T, К	298—1468	1468—2000
$\lg \Sigma p (Ca_3N_2)$	$-12592/T + 7,041$	$-11302/T + 6,162$
$\lg a_{Ca}$	$-3502/T + 1,879$	$-3184/T + 1,448$

ТАБЛИЦА 21.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $\text{Ca}-\text{N}_2$   
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ  $\text{Ca}_3\text{N}_2-\text{Ca}$   
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$

Параметры	Температура, К					
	298	720	1115	1468	1765	2000
<i>Система <math>\text{Ca}-\text{N}_2</math></i>						
$-\lg p^\circ_{\text{Ca}}$	25,238	7,089	2,692	0,941	0,000	-0,530
$-\lg K'_{\text{N}_2}$	159,620	62,319	37,914	27,144	21,420	18,096
$-\lg a^3_{\text{Ca}} \cdot p_{\text{N}_2}$	66,040	20,931	9,570	4,303	1,902	-1,065
<i>Равновесие <math>\text{Ca}_3\text{N}_2-\text{Ca}</math></i>						
$-\lg p_{\text{N}_2}$	66,040	20,931	9,570	4,303	1,902	(-1,065) *
$-\lg p_{\text{N}}$	112,830	41,625	23,742	15,724	11,661	0,525
$-\lg \Sigma p$	25,238	7,089	2,692	0,941	-0,005	-0,565
Объемный сос- тав, %:						
Ca	100	100,0	100,0	99,96	98,76	91,88
N <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,04	1,24	8,12
<i>Диссоциация <math>\text{Ca}_3\text{N}_2</math></i>						
$-\lg p_{\text{Ca}}$	35,319	10,430	4,292	1,662	0,356	-0,386
$-\lg p_{\text{N}_2}$	35,796	10,907	4,769	2,139	0,833	0,092
$-\lg p_{\text{N}}$	97,708	36,613	21,342	14,642	11,127	9,094
$-\lg \Sigma p$	35,194	10,305	4,167	1,537	0,231	-0,511
Объемный сос- тав, %:						
Ca	75	75	75	75	75	75
N <sub>2</sub>	25	25	25	25	25	25
$-\lg a_{\text{Ca}}$	10,081	3,341	1,600	0,721	0,356	0,144

\* В скобках при  $p_{\text{Ca}} = 1$  атм.

Температура кипения  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  составляет 1834 К. В работе [22] приведены давления газовой фазы над  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  в интервале 1273—1508 К от  $10^{-3}$  до 1 мм рт. ст., что соответствует уравнению:

$$\lg p = -23937/T + 12,993. \quad (21.11)$$

Температура кипения  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  по уравнению (21.11) соответствует результатам расчета диссоциации  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , приведенному выше, в то время как наклон кривой близок к наклону кривой для константы образования  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ . Так, для энергии Гиббса образования  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  в интервале 298—923 К в работе [22] приведены выражения:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{T, \text{Ca}_3\text{N}_2} &= -103\,200 + 50,2T \text{ кал/моль;} \\ \lg a^3_{\text{Ca}} \cdot p_{\text{N}_2} &= -22\,552/T + 10,970. \end{aligned} \quad (21.12)$$

По тепловому эффекту уравнения (21.11) и (21.12) близки при существенном отличии в изменениях приведенного термодинамического потенциала.

Для интервала 298—1112 К Туркдоган [26] приводит уравнение  $\Delta G^\circ_T = -104\,000 + 47,5T$  кал/моль.

Таким образом, в работе [22] приведены давления  $p_{\text{N}_2}$  в равновесии с кальцием в свободном состоянии, а не давления реально возможной газовой фазы и без учета превращений химических соединений.

#### 4. СИСТЕМА $\text{Sr}-\text{N}$

Для насыщенного пара стронция по данным [28] получены уравнения:

$$T, \text{ К} \quad 298-828 \quad 828-1041$$

$$\lg p^\circ_{\text{Sr}} \quad -8314/T + 5,452 \quad -8020/T + 5,097$$

$$T, \text{ К} \quad 1041-1650 \quad 1650-3400$$

$$\lg p^\circ_{\text{Sr}} \quad -7353/T + 4,456 \quad -6415/T + 3,888$$

Измененные энергии Гиббса при образовании  $\text{Sr}_3\text{N}_2$  из компонентов в стандартных состояниях по данным [22] определяется по формулам:

$$\Delta G^\circ_T = -382\,418 + 212,97T; \lg a^3_{\text{Sr}} \cdot p_{\text{N}_2} = -19\,974/T + 11,123. \quad (21.13)$$

Температурный интервал не указан, по-видимому 298—1041 К.

Для жидкого стронция в интервале 1041—1300 К (1300 К — температура плавления  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ ) получим:

$$\Delta G^\circ_T = -420\,730 + 249,79T; \lg a^3_{\text{Sr}} \cdot p_{\text{N}_2} = -21\,975/T + 13,047. \quad (21.14)$$

Учитывая  $\Delta G_{\text{пл}}(\text{Sr}_3\text{N}_2) = 65\,000 - 50T$  для интервала 1300—1650 К, получим:

$$\Delta G^\circ_T = -355\,730 + 199,79T; \lg a^3_{\text{Sr}} \cdot p_{\text{N}_2} = -18\,580/T + 10,435. \quad (21.15)$$

Учитывая  $\Delta G_{\text{исп}}(\text{Sr}_{\text{ж}}) = 122\,822 - 74,44T$  для интервала 1650—2000 К получим:

$$\Delta G^\circ_T = -724\,196 + 423,11T; \lg p^3_{\text{Sr}} \cdot p_{\text{N}_2} = -37\,825/T + 22,099. \quad (21.16)$$

В работе [22] для интервала 1175—1427 К приведены давления  $p_{\text{N}_2}$  от  $10^{-3}$  до 1 мм рт. ст. по которым получим уравнение:

$$\lg p_{\text{N}_2} = -19\,960/T + 11,108, \quad (21.17)$$

удовлетворительно совпадающее с уравнением для интервала 1300—1650 К.

Термодинамические константы и результаты расчета диссоциации  $\text{Sr}_3\text{N}_2$  приведены в табл. 21.5. Диссоциацию  $\text{Sr}_3\text{N}_2$  рассчитываем по упрощенному уравнению (21.4). Для суммарного давления газовой фазы при диссоциации получим:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} \quad & 298-1300 \quad 1300-1650 \\ \lg \Sigma p \quad & -11\,192/T + 6,989 \quad -10\,161/T + 6,196 \end{aligned}$$

Температура кипения  $\text{Sr}_3\text{N}_2$  практически совпадает с температурой кипения стронция. Однако при этом газовая фаза содержит 25%  $\text{N}_2$ . Для активности стронция в продуктах диссоциации получим:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} \quad & 298-1300 \quad 1300-1650 \\ \lg a_{\text{Sr}} \quad & -2977/T + 1,745 \quad -2807/T + 1,614 \end{aligned} \quad (21.18)$$

Активность стронция в продуктах диссоциации достигает 1 при 1739 К. Следовательно, при температурах  $>1739$  К диссоциация  $\text{Sr}_3\text{N}_2$  теряет конгруэнтность.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $Sr-N_2$   
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ  $Sr_3N_2-Sr$   
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $Sr_3N_2$

ТАБЛИЦА 21.5

Параметры	Температура, К					
	298	828	1041	1300	1650	2000
<i>Система <math>Sr-N_2</math></i>						
$-\lg p_{Sr}^o$	22,433	4,589	2,607	1,200	0,00	-0,681
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	52,669	41,097	31,540	23,392	18,096
$-\lg a_{Sr}^3 \cdot p_{N_2}$	55,870	13,000	8,064	3,857	0,826	-3,187
<i>Равновесие <math>Sr_3N_2-Sr</math></i>						
$-\lg p_{N_2}$	55,870	13,000	8,064	3,857	0,826	(-3,187)*
$-\lg p_N$	107,745	32,835	24,581	17,699	12,109	-1,144
$-\lg \Sigma p$	22,433	4,589	2,607	1,199	-0,060	8,476
Объемный состав, %:						-1,273
Sr	100	100	100	99,78	87,01	25,61
N <sub>2</sub>	—	—	—	0,22	12,99	74,39
<i>Диссоциация <math>Sr_3N_2</math></i>						
$-\lg p_{Sr}$	30,673	6,573	3,852	1,745	0,087	-0,681**
$-\lg p_{N_2}$	31,150	7,050	4,329	2,222	0,564	-1,144
$-\lg p_N$	95,385	29,859	22,713	16,881	11,978	8,476
$-\lg \Sigma p$	30,548	6,448	3,727	1,620	-0,038	-1,273
$-\lg a_{Sr}$	8,240	1,984	1,245	0,545	0,087	0,00
Объемный состав, %:						
Sr	75	75	75	75	75	25,61
N <sub>2</sub>	25	25	25	25	25	74,39

\* При  $p_{Sr}=1$  атм. \*\* При  $\lg p_{Sr}^o=0,681$ .

## 5. СИСТЕМА $Ba-N$

Давление насыщенного пара бария по данным [28]:

$$T, K \quad 298-1000 \quad 1000-2120$$

$$\lg p_{Ba}^o \quad -9167/T+5,010 \quad -7869/T+3,712$$

Для нитрида бария  $Ba_3N_2$  изменение энергии Гиббса при образовании из компонентов в стандартных состояниях составляет:

$$\Delta G_T^o(Ba_3N_2) \quad \lg a_{Ba}^3 \cdot p_{N_2} \quad T, K$$

$$-364\,008+240,167T \quad -12\,012/T+12,544 \quad 298-1000 \quad [22] \quad (21.19)$$

$$-375\,807+274,517T \quad -19\,628/T+14,338 \quad 1002-1273 \quad [26] \quad (21.20)$$

$$-375\,683+239,507T \quad -19\,622/T+12,509 \quad 1067-1275 \quad [22] \quad (21.21)$$

Расчет по уравнениям (21.19)—(21.21) дает не согласующиеся результаты при температуре плавления бария.

Если за основу принять уравнение (21.19) для твердого бария и учесть энтропию плавления по закону Дюлонга и Пти, то для жидкого бария получим:

$$\Delta G_T^o = -391\,600 + 267,777T; \lg a_{Ba}^3 \cdot p_{N_2} = -20\,453/T + 13,985 \quad (1002-1273 \text{ K}). \quad (21.22)$$

Расчет по уравнению (21.22) дает средний результат по сравнению с результатами расчета по уравнениям (21.20) и (21.21), поэтому принимаем для расчетов уравнение (21.22). Учитывая  $\Delta G_{пл}(Ba_3N_2) = 58\,580 - 46,07T$ , для жидкого  $Ba_3N_2$  получим:

$$\Delta G_T^o = -333\,020 + 221,777T; \lg a_{Ba}^3 \cdot p_{N_2} = -17\,394/T + 11,583 \quad (1273-1500 \text{ K}).$$

Термодинамические константы системы  $Ba-N$  и результаты расчетов равновесия  $Ba_3N_2-Ba$  и диссоциации  $Ba_3N_2$  приведены в табл. 21.6. Диссоциацию  $Ba_3N_2$  рассчитываем по упрощенному уравнению (21.4).

ТАБЛИЦА 21.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $Ba-N$   
И СОСТАВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $Ba_3N_2-Ba$   
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $Ba_3N_2$

Параметры	Температура, К				
	298	1000	1171	1273	1500
<i>Система <math>Ba-N</math></i>					
$-\lg p_{Ba}^o$	25,736	4,157	3,008	2,469	1,534
$-\lg a_{Ba}^3 \cdot p_{N_2}$	51,223	6,468	3,481	2,082	0,013
<i>Равновесие <math>Ba_3N_2-Ba</math></i>					
$-\lg p_{N_2}$	51,223	6,468	3,481	2,082	0,013
$-\lg \Sigma p$	25,736	4,155	2,882	1,933	0,000
Объемный состав, %:					
Ba	100,0	99,51	74,82	29,09	2,92
N <sub>2</sub>	—	0,49	25,18	70,91	97,08
<i>Диссоциация <math>Ba_3N_2</math></i>					
$-\lg p_{Ba}$	31,989	4,616	3,007	—	—
$-\lg p_{N_2}$	32,466	5,093	3,484	—	—
$-\lg \Sigma p$	31,864	4,491	2,882	—	—
$-\lg a_{Ba}$	6,253	0,459	0,00	—	—
Объемный состав, %:					
Ba	75	75	75	—	—
N <sub>2</sub>	25	25	25	—	—

Суммарное давление газовой фазы над системой  $Ba_3N_2-Ba_{ж}$  в интервале 1000—1500 К получим:  $\lg \Sigma p = -16\,260/T + 10,840$ . Температура кипения системы  $Ba_3N_2-Ba_{ж}$  составляет 1500 К.

Результаты расчета равновесия  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ —Ba и диссоциации  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  показывают, что конгруэнтность диссоциации  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  сохраняется только до 1171 К. Активность бария в продуктах диссоциации  $\lg a_{\text{Ba}} = -3148/T + 2,689$  равна 1 при 1171 К.

Для суммарного давления газовой фазы при диссоциации  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  получим:

$$\begin{array}{l} T, \text{ K} \quad 298-1000 \quad 1000-1171 \\ \lg \Sigma p \quad -11\,628/T + 7,137 \quad -11\,018/T + 6,527 \end{array}$$

Ниже приведены основные параметры нитридов ШЗЭ.

Соединения	$\text{Be}_3\text{N}_2^*$	$\text{Mg}_3\text{N}_2^*$	$\text{Ca}_3\text{N}_2^*$	$\text{Sr}_3\text{N}_2^*$	$\text{Ba}_3\text{N}_2^{**}$
$T_{\text{пл}}, \text{ K}$	2472	—	1468	1300	1273
$T_{\text{кип}}, \text{ K}$	2790	1655	1834	1640	1500

\* Конгруэнтно.

\*\* Конгруэнтно до 1171 К.

## Глава 22

### НИТРИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

Все лантаноиды образуют тугоплавкие нитриды вида  $\text{LnN}$ .

#### 1. СИСТЕМА Sc—N

Изменение энергии Гиббса при образовании нитрида ScN из компонентов в стандартных состояниях [26] определяется выражением:

$$\Delta G_f^\circ = -313\,800 + 98,32T \quad (298-1812 \text{ K}). \quad (22.1)$$

Для насыщенного пара скандия по данным [28] получено:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{Sc}}^\circ &= -19\,617/T + 6,935 \quad (298-1609 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sc}}^\circ &= -18\,688/T + 6,358 \quad (1609-1814 \text{ K}); \\ \lg p_{\text{Sc}}^\circ &= -17\,253/T + 5,666 \quad (1814-3000 \text{ K}). \end{aligned} \quad (22.2)$$

Температура кипения скандия по уравнению (22.2) равна 3045 К, а по данным работы [39] 3104 К. Температура плавления ScN составляет 2850 К [24], 2900 К [22], 2923 К [27]. Для константы разложения нитрида ScN по уравнению (22.1) получим:

$$\lg a_{\text{Sc}}^\circ \cdot p_{\text{N}_2} = -32\,780/T + 10,271 \quad (298-1812 \text{ K}). \quad (22.3)$$

По данным [24], с учетом  $\Delta \Phi_f^\circ$  реакции образования  $2\text{Sc} + \text{N}_2 = 2\text{ScN}$  получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= -603\,333 + 185,77T \quad (298-1814 \text{ K}); \quad \lg a_{\text{Sc}}^\circ \cdot p_{\text{N}_2} = -31\,512/T + 9,703; \\ \Delta G_f^\circ &= -631\,533 + 201,33T \quad (1814-2923 \text{ K}); \quad \lg a_{\text{Sc}}^\circ \cdot p_{\text{N}_2} = -32\,985/T + 10,516; \\ \Delta G_f^\circ &= -509\,235 + 159,49T \quad (2923-3155 \text{ K}); \quad \lg p_{\text{Sc}}^\circ \cdot p_{\text{N}_2} = -26\,597/T + 8,330. \end{aligned} \quad (22.4)$$

Для газообразного ScN в работе [21] по оценке приводится  $D_0 = -464 \pm \text{кДж/моль}$ . По уравнению (1.36) для константы атомизации газообразного ScN получим:

$$\lg K'_{\text{ScN}} = -(24\,870 \pm 4370)/T + 5,850 \pm 0,188. \quad (22.5)$$

Термодинамические константы системы Sc—N приведены в табл. 22.1.

Константы образования ScN, приведенные в табл. 22.1, рассчитаны по уравнениям (22.4). Давления азота в условиях равновесия ScN—Sc существенно ниже давлений насыщенного пара скандия. Следовательно, диссоциация ScN должна быть конгруэнтной и балансовое уравнение при диссоциации ScN будет иметь вид:  $\Sigma p_{\text{Sc}} = \Sigma p_{\text{N}}$ , или, учитывая, что  $\Sigma p_{\text{Sc}} = p_{\text{Sc}} + p_{\text{ScN}}$ , а  $\Sigma p_{\text{N}} = p_{\text{N}} + 2p_{\text{N}_2} + p_{\text{ScN}}$ , получим:

$$p_{\text{Sc}} = p_{\text{N}} + 2p_{\text{N}_2}. \quad (22.6)$$

Кроме того, при  $p_{\text{N}} \ll p_{\text{N}_2}$  уравнение (22.6) упрощается:  $p_{\text{Sc}} = 2p_{\text{N}_2}$ .

Используя упрощенное уравнение (22.6) и константу образования ScN из компонентов в стандартных состояниях, получим:

$$\lg p_{\text{Sc}} = \frac{1}{3} (2 \lg p_{\text{Sc}}^\circ + \lg a_{\text{Sc}}^\circ \cdot p_{\text{N}_2} + 0,301). \quad (22.7)$$

ТАБЛИЦА 22.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Sc—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ Sc—ScN  
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ScN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1609	1814	2000	2500	2923	3045
<b>Система Sc—N</b>								
$-\lg p_{\text{Sc}}^\circ$	58,863	12,564	5,257	3,945	3,036	1,303	0,236	0,00
$-\lg a_{\text{Sc}}^\circ \cdot p_{\text{N}_2}$	95,989	21,809	9,882	7,668	5,977	2,678	0,769	0,405
$-\lg K'_{\text{N}_2}$	159,620	43,064	24,163	20,656	18,096	13,075	10,160	9,471
$-\lg K'_{\text{ScN}}$	77,564	19,020	9,607	7,860	6,585	4,098	2,658	2,317
<b>Равновесие Sc—ScN</b>								
$-\lg p_{\text{N}_2}$	95,989	21,809	9,882	7,668	5,977	2,678	0,769	0,405
$-\lg p_{\text{N}}$	127,807	32,437	17,023	14,162	12,037	7,877	5,465	4,938
$-\lg p_{\text{ScN}}$	109,204	25,981	12,673	10,247	8,488	5,982	3,043	2,621
$-\lg \Sigma p$	58,863	12,564	5,257	3,945	3,035	1,285	0,124	—0,145
Объемный состав, %:								
Sc	100,0	100,0	100,0	99,98	99,89	96,93	77,24	71,66
N <sub>2</sub>	—	—	—	0,02	0,11	4,05	22,64	28,19
ScN	—	—	—	—	—	0,02	0,12	0,17
<b>Диссоциация ScN</b>								
$-\lg p_{\text{Sc}}$	71,138	15,545	6,698	5,086	3,916	1,661	0,313	0,035
$-\lg p_{\text{N}_2}$	71,439	15,846	6,999	5,387	4,217	1,962	0,614	0,336
$-\lg p_{\text{N}}$	115,252	29,455	15,581	13,022	11,157	7,519	5,387	4,904
$-\lg p_{\text{ScN}}$	109,204	25,981	12,673	10,247	8,488	5,082	3,043	2,621
$-\lg \Sigma p$	70,962	15,369	6,522	4,910	3,740	1,485	0,136	—0,142
$\lg a_{\text{Sc}}$	12,275	2,981	1,441	1,141	0,880	0,358	0,100	0,035
ScN, %	—	—	—	—	0,002	0,025	0,125	0,17

Парциальные давления скандия и азота рассчитаны по уравнениям (22.4) и (22.7). Как видно из результатов расчета, концентрация атомарного азота в продуктах диссоциации нитрида скандия  $<0,01\%$  и, следовательно, использование упрощенного уравнения (22.6) вполне оправдано. Концентрация газообразного нитрида скандия как в условиях равновесия  $\text{ScN}-\text{Sc}$ , так и при диссоциации  $\text{ScN}$  достигает  $0,01\%$  только при температурах  $>2000\text{ K}$ . Если энергия атомизации  $D_0$ ,  $\text{ScN}$  существенно выше (согласно пределам точности  $\sim 540\text{ кДж/моль ScN}$ ), то концентрация  $\text{ScN}$  в газовой фазе может составить несколько процентов. При минимальной величине  $D_0$  и  $3000\text{ K}$  концентрация  $\text{ScN}$  в газовой фазе составит  $0,01\%$ .

Для давления компонентов, суммарного давления газовой фазы и активности скандия в продуктах диссоциации нитрида скандия получим:

$T, \text{ K}$	1000—1814	1814+2923	2923—3045
$\lg p_{\text{N}_2}$	$-23308/T+7,462$	$-22820/T+7,193$	$-20\,282/T+6,325$
$\lg p_{\text{Sc}}$	$-23308/T+7,763$	$-22820/T+7,494$	$-20\,282/T+6,626$
$\lg \Sigma p$	$-23308/T+7,939$	$-22820/T+7,670$	$-20\,282/T+6,802$
$\lg a_{\text{Sc}}$	$-4100/T+1,119$	$-5087/T+1,663$	$-3064/T+0,971$

Температура, при которой активность скандия равна 1, т. е. диссоциация нитрида скандия перестает быть конгруэнтной, составляет  $3155\text{ K}$ . Давление газовой фазы при  $3155\text{ K}$  равно  $2,36\text{ атм}$ . Температура кипения нитрида скандия (при  $\Sigma p = 1\text{ атм}$ ) составляет  $2982\text{ K}$ , т. е. несколько ниже температуры кипения скандия.

Из приведенного анализа следует, что нитрид скандия диссоциирует конгруэнтно в широком интервале температур — вплоть до температуры кипения скандия.

## 2. СИСТЕМА Y—N

В системе Y—N установлено образование нитрида YN в конденсированном и газообразном состояниях.

Для изменения энергии Гиббса при образовании YN из компонентов в стандартных состояниях при  $\Delta H_f^{\circ}, 298 = -297\,900\text{ Дж/моль}$  [27] с учетом изменения приведенного термодинамического потенциала по данным [24] получены следующие уравнения:

$T, \text{ K}$	298—1000	1000—1799	1799—2500
$\Delta G^\circ$	$-294805+83,09T$	$-302420+90,71T$	$-297590+88,03T$
$\lg a_Y \cdot p_{\text{N}_2}$	$-30795/T+8,680$	$-31591/T+9,476$	$-31086/T+9,196$

Туркдоган [26] по данным [23] для интервала  $298-1799\text{ K}$  приводит выражение  $\Delta G^\circ = -297060+99,58T$ . Для насыщенного пара нитрида по данным [28] получено:

$T, \text{ K}$	298—1000	1000—1801
$\lg p_Y^\circ$	$-22101/T+6,929$	$-21733/T+6,561$
$T, \text{ K}$	1801—3000	3000—3600
$\lg p_Y^\circ$	$-20105/T+5,657$	$-19400/T+5,423$

Для газообразного нитрида нитрида азота энергия атомизации оценена [21] равной  $477\pm 63\text{ кДж/моль}$ . По уравнению (1.36) для константы атомизации получим:

$$\lg K_{\text{YN}} = -(25525\pm 3300)/T + 5,873\pm 0,141. \quad (22.10)$$

ТАБЛИЦА 22.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Y—N  
ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ YN—Y  
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ YN

Параметры	Температура, K									
	298	1000	1500	1801	2000	2283	2500	2860	2911	3310
<b>Система Y—N</b>										
$-\lg p_Y^\circ$	67,199	15,172	7,901	5,506	4,376	3,149	2,361	1,373	1,250	0,439
$-\lg a_Y \cdot p_{\text{N}_2}$	94,607	22,115	11,585	8,064	6,347	4,420	3,238	1,674	1,483	0,196
$-\lg K_{\text{YN}}$	159,620	43,064	26,439	20,855	18,096	14,981	13,075	10,539	10,231	8,142
$-\lg K_{\text{YN}}$	79,733	19,647	11,139	8,295	6,885	5,302	4,332	3,047	2,890	1,833
<b>Равновесие YN—Y</b>										
$-\lg p_{\text{N}_2}$	94,607	22,115	11,585	8,064	6,347	4,420	3,238	1,674	1,483	0,196
$-\lg p_{\text{N}}$	127,114	32,590	19,012	14,460	12,222	9,701	8,157	6,107	5,857	4,169
$-\lg p_{\text{YN}}$	114,580	28,115	15,777	11,671	9,713	7,548	6,186	4,433	4,217	2,775
$-\lg \Sigma p$	67,199	15,172	7,901	5,505	4,371	3,126	2,307	1,197	1,050	—0,001
Объемный состав, %:	100,0	100,0	99,98	99,72	98,94	94,91	88,27	66,63	63,06	36,30
	—	—	0,02	0,28	1,06	5,09	11,72	33,31	36,87	63,53
	—	—	—	—	—	0,004	0,01	0,06	0,07	0,17
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>Диссоциация YN</b>										
$-\lg p_Y$	76,235	17,386	9,029	6,258	4,933	3,472	2,553	1,373	—	—
$-\lg p_{\text{N}_2}$	76,536	17,687	9,330	6,559	5,234	3,773	2,854	1,674	—	—
$-\lg p_{\text{N}}$	118,078	30,376	17,885	13,707	11,665	9,377	7,965	6,107	—	—
$-\lg p_{\text{YN}}$	114,580	28,115	15,777	11,671	9,713	7,548	6,186	4,433	—	—
$-\lg \Sigma p$	76,059	17,211	8,853	6,082	4,757	3,296	2,377	1,197	—	—
$-\lg a_Y$	9,036	2,214	1,128	0,752	0,557	0,323	0,192	0,00	—	—
$NY, \%$	—	—	—	—	—	—	0,01	0,06	—	—



Термодинамические константы системы Y—N, результаты расчетов равновесия YN—Y и диссоциации YN приведены в табл. 22.2.

Диссоциацию YN рассчитывали по уравнениям, аналогичным соответствующим уравнениям для нитрида скандия. Из данных табл. 22.2 следует, что конгруэнтный характер диссоциации нитрида иттрия по результатам расчета должен иметь место до 2860 К. При более высоких температурах в продуктах диссоциации YN в газовой фазе обеспечивается давление насыщенного пара иттрия и диссоциация приобретает конденсатный характер.

Для компонентов газовой фазы и суммарного давления при конгруэнтном переходе YN в газовую фазу получено:

T, K	298—1000	1000—1801	1801—2860
$\lg p_{N_2}$	$-24999/T + 7,312$	$-25021/T + 7,334$	$-23760/T + 6,634$
$\lg p_Y$	$-24999/T + 7,613$	$-25021/T + 7,635$	$-23760/T + 6,935$
$\lg \Sigma p$	$-24999/T + 7,789$	$-25021/T + 7,811$	$-23760/T + 7,111$
$\lg a_Y$	$-2898/T + 0,684$	$-3287/T + 1,073$	$-3660/T + 1,280$
$\lg p_{YN}^*$	$-36730/T + 8,616$	$-36973/T + 8,858$	$-35205/T + 7,876$

Для давления газообразного нитрида иттрия справедливо все сказанное для газообразного нитрида скандия, поскольку энергия атомизации его определена с большой погрешностью.

При температурах >2860 К переход YN в газовую фазу протекает с образованием новой фазы, жидкого иттрия, конгруэнтность испарения нарушается.

Для высокотемпературного интервала (>2860 К) можно записать уравнение:

$$\lg \Sigma p = -25202/T + 7,615. \quad (22.11)$$

Температура кипения системы YN—Y, согласно уравнению (22.11), составит 3310 К, на 300 К ниже температуры кипения иттрия. Однако необходимо учитывать, что плавление нитрида иттрия и переход азота в раствор в жидком иттрии понижают давление газовой фазы над рассматриваемой системой. Предельная растворимость азота в твердом иттрии, по данным [27], составляет:  $\lg [N] = -2540/T + 1,92(873-1723 \text{ К})$ , где [N] — атомное содержание азота, %. Растворимость азота в жидком иттрии не установлена.

### 3. СИСТЕМА La—N

В системе La—N образуются  $LaN_{\text{тв}}$  и  $LaN_{\text{г}}$ . Температура плавления  $LaN$  по данным [24] составляет 3160 К, температуры плавления и кипения лантана 1193 К [24,28] и 3687 К [28], 3730 К [39]. Для насыщенного пара лантана по данным [26,28] получено:

T, K	298—1193	1193—2000	2000—3687
$\lg p_{La}^*$	$-22421/T + 6,425$	$-21821/T + 5,923$	$-21803/T + 5,914$

$$\lg p_{La} = -21744/T + 5,892 \quad (1193-3730 \text{ К}) \quad [26,28]. \quad (22.12)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании  $LaN$  из компонентов в стандартных состояниях с учетом  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -301\,250 \text{ Дж/моль}$  и  $\Delta \Phi_{T(LaN)}^{\circ}$  по данным [24] получено

T, K	298—1193	1193—3160	3160—3687
$\Delta G_{(LaN)}^{\circ}$	$-299400 + 83,937T$	$-301250 + 85,48T$	$-253650 + 70,42T$
$\lg a_{La}^* \cdot p_{N_2}$	$-31276/T + 8,767$	$-31473/T + 8,929$	$-26494/T + 7,356$

(22.13)

ТАБЛИЦА 22.3  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ La—N, ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
НАД СИСТЕМОЙ LaN—La И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ LaN

Параметры	Температура, К									
	298	1000	1193	1500	2000	2500	2916	3000	3160	3687
<b>Система La—N</b>										
$-\lg p_{La}^*$	68,774	15,978	12,368	8,623	4,988	2,808	1,563	1,355	0,986	0,00
$-\lg a_{La}^* \cdot p_{N_2}$	96,133	22,509	17,450	12,053	6,808	3,660	1,864	1,562	1,029	-0,170
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	34,985	26,439	18,096	13,075	10,202	9,719	8,867	6,581
$-\lg K'_{LaN}$	86,238	21,526	17,079	12,363	7,781	5,032	3,463	3,199	2,735	1,492
<b>Равновесие LaN—La</b>										
$-\lg p_{N_2}$	96,133	22,509	17,450	12,053	6,803	3,660	1,864	1,562	1,029	-0,170
$-\lg p_N$	127,877	32,787	26,218	19,246	12,450	8,368	6,033	5,641	4,948	3,206
$-\lg p_{LaN}$	110,413	27,239	21,507	15,506	9,657	6,144	4,133	3,797	3,199	1,714
$-\lg \Sigma p$	68,774	15,978	12,368	8,623	4,981	2,751	1,386	1,144	0,705	-0,398
<b>Объемный состав, %:</b>										
La	100,0	100,0	100,0	99,96	98,49	87,64	66,55	61,56	52,30	40,02
N <sub>2</sub>	—	—	—	0,04	1,51	12,32	33,27	38,22	47,37	59,19
N	—	—	—	—	—	—	—	0,002	0,006	0,02
LaN	—	—	—	—	—	0,04	0,18	0,22	0,32	0,77
<b>Диссоциация LaN</b>										
$-\lg p_{La}$	77,793	18,055	13,962	9,666	5,494	2,992	1,563	—	—	—
$-\lg p_{N_2}$	78,094	18,356	14,263	9,967	5,795	3,293	1,864	—	—	—
$-\lg p_N$	118,857	30,710	24,624	18,203	11,946	8,184	6,033	—	—	—
$-\lg p_{LaN}$	110,413	27,239	21,507	15,506	9,657	6,144	4,133	—	—	—
$-\lg \Sigma p$	77,617	17,879	13,786	9,490	5,318	2,816	1,386	—	—	—
$-\lg a_{La}$	9,019	2,077	1,418	1,043	0,506	0,184	0,00	—	—	—
LaN, %	—	—	—	—	0,005	0,05	0,18	—	—	—

Эти уравнения удовлетворительно согласуются с данными других справочных изданий [23, 25, 26].

Энергия атомизации газообразного LaN по данным [21]  $D_0(\text{LaN}_g) = 515 \pm 42$  кДж/моль. Для константы атомизации по уравнению (1.36) получим:

$$\lg K'_{\text{LaN}} = -(27490 \pm 2200)/T + 5,964 \pm 0,096. \quad (22.14)$$

Термодинамические константы системы La—N, параметры газовой фазы в условиях равновесия системы LaN—La и при диссоциации LaN приведены в табл. 22.3.

Расчет диссоциации LaN по уравнениям, подобным ScN. Из табл. 22.3 следует, что при 2916 К в условиях равновесия фаз LaN—La<sub>ж</sub> и при диссоциации LaN составы газовой фазы совпадают. Следовательно, конгруэнтный характер диссоциации LaN имеет место только до этой температуры. При температурах >2916 К продуктом диссоциации является жидкий лантан. Для газовой фазы при конгруэнтной диссоциации LaN получены следующие уравнения:

$$\begin{array}{lll} T, \text{ К} & 298-1193 & 1193-2916 \\ \lg p_{\text{N}_2} & -25372/T + 6,959 & -25034/T + 6,721 \\ \lg p_{\text{La}} & -25372/T + 7,270 & -25034/T + 7,022 \\ \lg p_{\text{LaN}} & -35340/T + 8,115 & -35080/T + 7,897 \\ \lg \Sigma p & -25372/T + 7,436 & -25034/T + 7,198 \end{array} \quad (22.15)$$

Для диссоциации LaN с образованием конденсированной фазы жидкого лантана для суммарного давления газовой фазы над системой LaN—La<sub>ж</sub> получено:

$$\begin{array}{l} \lg \Sigma p = -25718/T + 7,433 \quad (2916-3160 \text{ К}); \\ \lg \Sigma p = -24385/T + 7,012 \quad (3160-3687 \text{ К}). \end{array} \quad (22.16)$$

Температура кипения системы LaN—La<sub>ж</sub> по уравнению (22.16) 3477 К, на 20 К ниже температуры кипения лантана.

Однако азот растворим в лантане, и эта граница может смещаться. Отсутствие данных о растворах азота в лантане не позволяет провести соответствующие оценки.

#### 4. СИСТЕМА Ce—N

В системе Ce—N образуется нитрид CeN в конденсированном и газообразном состояниях. Температуры плавления и кипения церия составляют 1071 и 3699 К соответственно [39]. Анализ ряда данных позволяет вывести следующие уравнения для давления насыщенного пара церия:

$$\begin{array}{lll} T, \text{ К} & 298-1071 & 1071-3699 \\ \lg p_{\text{Ce}} & -21312/T + 5,573 & -21596/T + 5,838 \end{array} \quad (22.17)$$

Уравнение (22.17) для жидкого церия абсолютно совпадает с предложенным Туркдоганом [26]:  $\lg p_{\text{Ce}} = -21606/T + 5,839$  (1071—3699 К).

Температура плавления CeN составляет 2848 К. Тепловой эффект образования нитрида церия, по данным разных авторов, существенно различается: по данным [25]  $-326 \pm 37$  кДж/моль, по данным [24]  $-377 \pm 17$  кДж/моль, по данным [15]  $-326 \pm 25$  кДж/моль. Принимаем  $\Delta H_{f,298}^\circ = -326$  кДж/моль. Используя данные о приведенных термодинамических потенциалах по [24] для изменения энергии Гиббса при образовании CeN из компонентов в стандартных состояниях, получим:

$$\begin{array}{lll} T, \text{ К} & 298-1071 & 1071-2848 \\ \Delta G_{\text{f}}^\circ(\text{CeN}) & -324340 + 87,787T & -335320 + 98,037T \\ \lg a_{\text{Ce}}^\circ \cdot p_{\text{N}_2} & -33881/T + 9,170 & -35028/T + 10,240 \\ \lg a_{\text{Ce}}^\circ \cdot p_{\text{N}_2} & -34059/T + 10,887 & -35206/T + 11,949 \end{array} \quad \begin{array}{l} (22.18) \\ (22.19) \end{array}$$

По данным [22], для суммарного давления в интервале 2029—2469 К получено уравнение:  $\lg \Sigma p = -34158/T + 10,954$ . Для расчетов принимаем уравнение (22.18). Энергия атомизации молекулы CeN по данным [24] составляет 516,8 кДж/моль. Для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{\text{CeN}} = -27620/T + 5,968. \quad (22.20)$$

Термодинамические константы системы Ce—N и параметры газовой фазы над системой CeN—Ce и при диссоциации CeN приведены в табл. 22.4.

ТАБЛИЦА 22.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ce—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ CeN—Ce  
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ CeN

Параметры	Температура, К								
	298	1071	1500	2000	2300	2500	2848	3000	3520
<b>Система Ce—N</b>									
$-\lg p_{\text{Ce}}^\circ$	65,908	14,326	8,559	4,960	3,552	2,800	1,745	1,361	0,297
$-\lg a_{\text{Ce}}^\circ \times p_{\text{N}_2}$	104,467	22,465	13,112	7,254	4,990	3,771	2,059	1,514	0,003
$-\lg K'_{\text{N}_2}$	156,620	39,754	26,439	18,096	14,823	13,075	10,613	9,719	7,231
$-\lg K'_{\text{CeN}}$	86,670	19,821	12,445	7,842	6,041	5,080	3,730	3,239	1,879
<b>Равновесие CeN—Ce</b>									
$-\lg p_{\text{N}_2}$	104,467	22,465	13,112	7,274	4,990	3,771	2,059	1,514	0,003
$-\lg p_{\text{N}}$	132,044	31,110	19,776	12,685	9,907	8,423	6,336	5,617	3,617
$-\lg p_{\text{CeN}}^\circ$	111,282	25,615	15,890	9,803	7,418	6,143	4,351	3,739	2,035
$-\lg \Sigma p$	65,908	14,326	8,559	4,958	3,536	2,756	1,573	1,129	-0,178
Объемный состав, %:									
Ce	100,0	100,0	100,0	99,52	96,47	90,30	67,23	58,52	33,48
N <sub>2</sub>	—	—	0,003	0,48	3,52	9,66	32,60	41,17	65,89
N	—	—	—	—	—	—	0,002	0,003	0,02
CeN	—	—	—	—	0,01	0,04	0,17	0,25	0,61
<b>Диссоциация CeN</b>									
$-\lg p_{\text{Ce}}$	78,661	16,939	9,976	5,631	3,931	3,023	1,749	—	—
$-\lg p_{\text{N}_2}$	78,962	17,240	10,277	5,932	4,232	3,324	2,050	—	—
$-\lg p_{\text{N}}$	119,291	28,497	18,358	12,014	9,528	8,200	6,332	—	—
$-\lg p_{\text{CeN}}^\circ$	111,282	25,615	15,890	9,803	7,418	6,143	4,351	—	—
$-\lg \Sigma p$	78,485	16,763	9,800	5,455	3,755	2,847	1,572	—	—
$-\lg a_{\text{Ce}}$	12,753	2,613	1,417	0,671	0,378	0,223	0,004	—	—
CeN, %	—	—	—	0,004	0,02	0,05	0,17	—	—

Как следует из табл. 22.4, вблизи температуры 2848 К диссоциация CeN перестает быть конгруэнтной и при более высоких температурах протекает с образованием конденсированной фазы жидкого церия. Не исключено, что предполагаемая температура плавления CeN в действительности соответствует появлению жидкого расплава церия. Для компонентов газовой фазы при диссоциации нитрида церия получены следующие уравнения:

T, K	298—1071	1071—2848
$\lg p_{N_2}$	$-25502/T + 6,601$	$-26074/T + 7,105$
$\lg p_{Ce}$	$-25502/T + 6,902$	$+26074/T + 7,406$
$\lg p_{CeN}$	$-35395/T + 7,434$	$-36500/T + 8,465$
$\lg \Sigma p$	$-25502/T + 7,048$	$-26074/T + 7,582$
$\lg a_{Ce}$	$-4190/T + 1,299$	$-4482/T + 1,572$

Активность церия в продуктах диссоциации нитрида равна 1 при 2852 К. При температурах  $>2852$  К диссоциация нитрида церия приобретает конденсатный характер. Для суммарного давления газовой фазы при 2852—3520 К получим:  $\lg \Sigma p = -26092/T + 7,588$ . Температура кипения системы CeN—Ce равна 3438 К, т. е. на 250 К ниже температуры кипения церия.

Концентрация молекул CeN в газовой фазе  $<1\%$  по данным оценки при температуре кипения. Растворимость азота в жидком церии может быть существенной, но данные отсутствуют.

## 5. СИСТЕМА Pr—N

Температуры плавления и кипения празеодима составляют 1204 и 3785 К [39];  $\Delta H_{f,298}^\circ = 372,750$  кДж/моль.

С учетом изменения приведенных термодинамических потенциалов при возгонке и испарении празеодима по данным [24] получены следующие уравнения для  $\Delta G^\circ$  и давлений насыщенного пара:

T, K	298—1204	1204—3785	
$\Delta G^\circ$	$370890 - 109,54T$	$350460 - 92,59T$	(22.21)
$\lg p_{Pr}$	$-19372/T + 5,721$	$-18305/T + 4,836$	

Температура плавления нитрида празеодима PrN составляет 2990 К [24]. Учитывая  $\Delta H_{f,298}^\circ = -313,8$  кДж/моль и изменение приведенных термодинамических потенциалов  $\Delta F^\circ$  по данным [24] для изменения энергии Гиббса при образовании PrN из компонентов в стандартных состояниях и константы реакции, получим следующие уравнения:

T, K	298—1204	1204—2900	
$\Delta G^\circ$	$-311640 + 89,54T$	$-313350 + 90,96T$	(22.22)
$\lg a_{Pr} \cdot p_{N_2}$	$-32554/T + 9,353$	$-32733/T + 9,495$	

Сведения о газообразном нитриде празеодима отсутствуют, но, как видно из анализа предыдущих систем, концентрация нитридов в газовой фазе мала.

Термодинамические константы системы Pr—N и параметры газовой фазы над системой PrN—Pr и при диссоциации PrN приведены в табл. 22.5.

В табл. 22.5 не приведен атомарный азот, поскольку его концентрация, как видно из предыдущего, мала. Как следует из табл. 22.5, конгруэнтный

характер диссоциации нитрида празеодима сохраняется до 2900 К, которая практически совпадает с температурой плавления PrN.

Для газовой фазы при диссоциации PrN получены следующие уравнения:

T, K	298—1204	1204—2900
$\lg p_{N_2}$	$-23\,765/T + 6,760$	$-23\,117/T + 6,193$
$\lg p_{Pr}$	$-23\,765/T + 7,061$	$-23\,117/T + 6,494$
$\lg a_{Pr}$	$-4393/T + 1,309$	$-4811/T + 1,657$
$\lg \Sigma p$	$-23\,765/T + 7,207$	$-23\,117/T + 6,670$

Конгруэнтное испарение при диссоциации нитрида празеодима сохраняется до 2903 К. При более высоких температурах диссоциация нитрида празеодима протекает с выделением жидкой фазы празеодима. Для суммарного давления газовой фазы при температурах  $>2903$  К по данным табл. 22.5 получим:  $\lg \Sigma p = -26\,326/T + 7,776$  (2903—3440 К).

Температура кипения системы PrN—Pr составляет 3386 К, т. е. на 400 К ниже температуры кипения жидкого празеодима. Результаты расчета данной системы менее надежны, чем для предыдущих, потому что тепловой эффект образования PrN принят по интерполяции в ряду лантаноидов.

ТАБЛИЦА 22.5  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Pr—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ PrN—Pr  
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ PrN

Параметры	Температура, К								
	298	1000	1204	1500	2000	2500	2900	3000	3440
<b>Система Pr—N</b>									
$-\lg p_{Pr}$	59,253	13,253	10,368	7,367	4,317	2,486	1,476	1,266	0,485
$-\lg a_{Pr} \times$									
$\times p_{N_2}$	99,826	23,274	17,688	12,312	6,600	3,593	1,784	1,407	0,000
<b>Равновесие PrN—Pr</b>									
$-\lg p_{N_2}$	99,826	23,274	17,688	12,312	6,600	3,593	1,784	1,407	0,000
$-\lg \Sigma p$	59,253	13,593	10,368	7,367	4,315	2,453	1,302	1,030	—0,123
Объемный состав, %:									
Pr	100,0	100,0	100,0	100,0	99,48	92,75	67,02	58,05	24,66
N <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,52	7,25	32,98	41,95	75,34
<b>Диссоциация PrN</b>									
$-\lg p_{Pr}$	72,677	16,720	12,707	8,915	4,978	2,755	1,478	—	—
$-\lg p_{N_2}$	72,978	17,021	13,008	9,216	5,279	3,056	1,779	—	—
$-\lg \Sigma p$	72,501	16,544	12,531	8,739	4,802	2,579	1,302	—	—
$-\lg a_{Pr}$	13,424	3,127	2,339	1,548	0,661	0,269	0,002	—	—

## 6. СИСТЕМА Nd—N

Температуры плавления и кипения неодима составляют 1289 и 3341 К [39],  $\Delta H_{f,298}^\circ = 327,6$  кДж/моль. С учетом изменения приведенных термодинамических потенциалов при возгонке и испарении неодима по данным [24] получены следующие уравнения для изменения энергии Гиббса и давления насыщенного пара неодима:

$$\begin{array}{lcl} T, \text{ K} & 298-1289 & 1289-3341 \\ \Delta G^\circ_f & 325\,770-112,01T & 295\,350-88,41T \\ \lg p_{\text{Nd}} & -17\,015/T+5,850 & -15\,426/T+4,618 \end{array} \quad (22.23)$$

Тепловой эффект образования NdN из компонентов в стандартных состояниях равен  $-313,8$  кДж/моль.

Используя данные о приведенных потенциалах [24] для изменения энергии Гиббса при образовании NdN из компонентов в стандартных состояниях и константы, получим следующие уравнения:

$$\begin{array}{lcl} T, \text{ K} & 298-1289 & 1289-3000 \\ \Delta G^\circ_f & -312320+86,40T & -318140+90,92T \\ \lg a_{\text{Nd}} \cdot p_{\text{N}_2} & -32\,625/T+9,025 & -33233/T+9,497 \end{array} \quad (22.24)$$

Температура плавления NdN составляет  $\sim 3000$  К [24].

Учитывая, что при конгруэнтном испарении  $p_{\text{Nd}} = 2p_{\text{N}_2}$  и при появлении конденсированной фазы жидкого неодима  $p_{\text{Nd}}^* = 2p_{\text{N}_2}^*$ , из совместного решения приведенных выше уравнений получим, что конгруэнтность диссоциации NdN сохраняется до 3437 К. При этом  $\lg p_{\text{Nd}}^* = 0,130$ ,  $\lg p_{\text{N}_2}^* = -0,171$  и суммарное давление газовой фазы составляет 2 атм.

Если принять, что температура 3000 К соответствует появлению в продуктах диссоциации жидкого неодима, необходимо внести коррективы в расчеты изменения энергии Гиббса при образовании NdN из компонентов в стандартных состояниях. Принимая, что конгруэнтность NdN сохраняется только до 3000 К, получим:

$$\lg p_{\text{N}_2} = \lg p_{\text{Nd}} - 0,301 = -0,825;$$

$$2\Delta G_{3000\text{K}}^\circ(\text{NdN}) = -0,825 \cdot 3000 \cdot 19,146 = -47\,386 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{3000\text{K}}^\circ(\text{NdN}) = -23\,693 \text{ Дж/моль NdN};$$

$$\Delta F_{3000\text{K}}^\circ = 89,45 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}; \Delta H_{3000\text{K}}^\circ = -292\,050 \text{ Дж/моль}.$$

При 1289 К  $\Delta F_{1289}^\circ = 87,80 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}; \Delta G_{1289\text{K}}^\circ = -178\,870 \text{ Дж/моль};$

при 298 К  $\Delta F_{298}^\circ = 91,29 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}; \Delta G_{298\text{K}}^\circ = -264\,835 \text{ Дж/моль}.$

Отсюда получим

$$\begin{array}{lcl} T, \text{ K} & 298-1289 & 1289-3000 \\ \Delta G^\circ_f & -290\,700+86,73T & -295\,810+90,71T \\ \lg a_{\text{Nd}} \cdot p_{\text{N}_2} & -30\,367/T+9,060 & -30\,900/T+9,475 \end{array} \quad (22.25)$$

Тепловой эффект образования NdN составляет  $\Delta H_{f,298}^\circ = -292,06$  кДж/моль вместо принятого ранее  $-313,8$  кДж/моль. Термодинамические константы для NdN по второму варианту и параметры газовой фазы над системой NdN—Nd и при диссоциации NdN приведены в табл. 22.6.

В соответствии с принятым допущением о потере конгруэнтности NdN при 3000 К составы газовой фазы при этой температуре как в условиях равновесия NdN—Nd, так и при диссоциации NdN совпадают.

Для компонентов газовой фазы при диссоциации NdN получим следующие уравнения:

$$\begin{array}{lcl} T, \text{ K} & 298-1289 & 1289-3000 \\ \lg p_{\text{N}_2} & -21\,724/T+6,919 & -20\,587/T+6,037 \\ \lg p_{\text{Nd}} & -21\,724/T+7,220 & -20\,587/T+6,338 \\ \lg \Sigma p & -21\,724/T+7,396 & -20\,587/T+6,514 \\ \lg a_{\text{Nd}} & -4322/T+1,070 & -5160/T+1,720 \end{array}$$

При температурах  $>3000$  К для суммарного давления газовой фазы над системой NdN—Nd<sub>ж</sub> получим:

$$\lg \Sigma p = -22\,838/T+7,265. \quad (22.26)$$

Температура кипения системы согласно уравнению (22.26) составляет 3144 К, т. е. ниже температуры кипения неодима на 200 К.

ТАБЛИЦА 22.6  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Nd—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ NdN—Nd  
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ NdN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1289	1500	2000	2500	3000	3341
<b>Система Nd—N</b>								
$-\lg p_{\text{Nd}}^*$	52,216	11,087	7,350	5,666	3,095	1,552	0,524	0,000
$-\lg a_{\text{Nd}}^* \times$								
$\times p_{\text{N}_2}$	92,791	21,307	14,499	11,125	5,975	2,885	0,825	-0,226
<b>Равновесие NdN—Nd</b>								
$-\lg p_{\text{N}_2}$	92,791	21,307	14,499	11,125	5,975	2,885	0,825	-0,226
$-\lg \Sigma p$	52,216	11,087	9,203	5,666	2,994	1,532	0,348	-0,429
Объемный состав, %:								
Nd	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	95,56	66,67	37,27
N <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,1	4,44	33,33	62,73
<b>Диссоциация NdN</b>								
$-\lg p_{\text{Nd}}$	65,641	14,393	9,633	7,385	3,955	1,896	0,524	—
$-\lg p_{\text{N}_2}$	65,942	14,694	9,934	7,686	4,256	2,197	0,825	—
$-\lg \Sigma p$	65,465	14,217	9,457	7,209	3,779	1,720	0,348	—
$-\lg a_{\text{Nd}}$	13,425	3,306	2,283	1,719	0,860	0,344	0,000	—

## 7. СИСТЕМА Pm—N

Температуры плавления и кипения прометия равны 1204 и 3785 К соответственно [39].

При равенстве температур плавления и кипения для празеодима и прометия принимаем одинаковыми их тепловые эффекты сублимации, т. е.  $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Pm}) = 372,75$  кДж/моль и давление насыщенного пара при температуре плавления 1204 К  $\lg p_{\text{Pm}} = \lg p_{\text{Pr}} = -10,368$ . Отсюда для насыщенного пара прометия получим:

$$\begin{array}{lcl} T, \text{ K} & 298-1204 & 1204-3785 \\ \lg p_{\text{Pm}}^{\circ} & -19\,372/T+5,721 & -18\,305/T+4,836 \end{array} \quad (22.27)$$

Принимая тепловой эффект образования PmN из компонентов в стандартных состояниях по интерполяции между NdN и SmN равным  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -303$  кДж/моль и усредненные термодинамические потенциалы для интервалов 298—1204 и 1204—3000 К  $\Delta \Phi_{T(\text{cp})}^{\circ}$  равным 88,7 и 89,53 Дж/(моль · К) для изменения энергии Гиббса и константы равновесия получим:

$$\begin{array}{lcl} T, \text{ K} & 298-1204 & 1204-3000 \\ \Delta G_{T(\text{PmN})}^{\circ} & -302\,920+88,7T & -313\,800+89,53T \\ \lg a_{\text{Pm}}^{\circ} \cdot p_{\text{N}_2} & -31\,643/T+9,266 & -32\,780/T+10,210 \end{array} \quad (22.28)$$

Термодинамические константы нитрида и параметры газовой фазы над системой PmN—Pm и при диссоциации PmN приведены в табл. 22.7.

ТАБЛИЦА 22.7.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Pm—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ PmN—Pm  
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ PmN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1204	1500	2000	2500	3000	3210
<i>Система Pm—N</i>								
$-\lg p_{\text{Pm}}^{\circ}$	59,253	13,651	10,364	7,367	4,317	2,486	2,342	1,266
$-\lg a_{\text{Pm}}^{\circ} \times p_{\text{N}_2}$	96,825	22,377	17,016	11,643	6,180	2,902	2,645	0,717
<i>Равновесие PmN—Pm</i>								
$-\lg p_{\text{N}_2}$	96,825	22,377	17,016	11,643	6,180	2,902	2,645	0,717
$-\lg \Sigma p$	59,253	13,651	10,364	7,367	4,311	2,245	2,167	0,609
Объемный состав, %:								
Pm	100,0	100,0	100,0	99,99	98,65	72,27	66,77	22,03
N <sub>2</sub>	—	—	—	0,01	1,35	27,73	33,23	77,97
<i>Диссоциация PmN</i>								
$-\lg p_{\text{Pm}}^{\circ}$	71,677	16,459	12,481	8,692	4,838	2,524	2,343	—
$-\lg p_{\text{N}_2}$	71,978	16,760	12,782	8,993	5,139	2,825	2,644	—
$-\lg \Sigma p$	71,501	16,283	12,305	8,516	4,662	2,348	2,167	—
$-\lg a_{\text{Pm}}^{\circ}$	12,424	2,808	2,117	1,325	0,521	0,038	0,001	—

Жидкая фаза прометия по результатам данной оценки появляется при 2550 К. Для газовой фазы при диссоциации PmN получим:

$$\begin{array}{lcl} T, \text{ K} & 298-1204 & 1204-2550 \\ \lg p_{\text{N}_2} & -23\,458/T+6,702 & -23\,125/T+6,424 \\ \lg p_{\text{Pm}} & -23\,458/T+7,003 & -23\,125/T+6,725 \\ \lg \Sigma p & -23\,458/T+7,179 & -23\,125/T+6,901 \\ \lg a_{\text{Pm}} & -4084/T+1,275 & -4827/T+1,892 \end{array}$$

При температурах  $>2550$  К суммарное давление газовой фазы над системой PmN—Pm составляет:

$$\lg \Sigma p = -27\,558/T+8,640, \quad (22.29)$$

температура кипения системы 3190 К. Поскольку значительная часть термодинамических констант системы оценена приближенно, результаты данного расчета следует также рассматривать как приближенные.

## 8. СИСТЕМА Sm—N

Температуры плавления и кипения самария составляют 1345 и 2064 К соответственно [39]. Тепловой эффект сублимации самария  $\Delta H_{s,298}^{\circ} = 206,7$  кДж/моль. Учитывая изменение приведенных термодинамических потенциалов  $\Delta \Phi_T^{\circ}$  при переходе самария из конденсированного в газообразное состояние, по данным [24] для давления насыщенного пара самария получим:

$$\begin{array}{lcl} T, \text{ K} & 289-1190 & 1190-1345 \quad 1345-2064 \\ \lg p_{\text{Sm}}^{\circ} & -10\,712/T+5,646 & -10\,078/T+5,113 \quad -9169/T+4,442 \end{array} \quad (22.30)$$

Тепловой эффект образования SmN из компонентов в стандартных состояниях по данным [24]  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -439$  кДж/моль. В работе [22] приведено значение этого параметра, равное  $-314$  кДж/моль.

По данным [24], температура плавления SmN составляет 2930 К. Можно предположить, что эта температура соответствует появлению в системе жидкого самария в качестве продукта диссоциации SmN. Принимая тепловой эффект образования SmN по данным [22] и  $\Delta \Phi_T^{\circ}$  по данным [24] для  $\Delta G_{T(\text{SmN})}^{\circ}$  и константы, получим:

$$\begin{array}{lcl} T, \text{ K} & 298-1345 & 1345-2930 \\ \Delta G_T^{\circ} & -314\,860+87,40T & -328\,580+97,62T \\ \lg a_{\text{Sm}}^{\circ} \cdot p_{\text{N}_2} & -32\,890/T+9,130 & -34\,324/T+10,197 \end{array} \quad (22.31)$$

Термодинамические константы системы Sm—N и параметры газовой фазы при диссоциации SmN приведены в табл. 22.8.

ТАБЛИЦА 22.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Sm—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ SmN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1190	1345	1500	2000	2064	2500
<i>Система Sm—N</i>								
$-\lg p_{\text{Sm}}^{\circ}$	30,282	5,066	3,357	2,380	1,671	0,142	0,000	—0,774
$-\lg a_{\text{Sm}}^{\circ} \times p_{\text{N}_2}$	101,184	23,760	18,509	15,324	12,686	6,945	6,433	3,533
<i>Диссоциация SmN</i>								
$-\lg p_{\text{Sm}}^{\circ}$	53,816	11,197	8,307	6,594	5,242	2,316	2,044	0,561
$-\lg p_{\text{N}_2}$	54,117	11,498	8,608	6,895	5,543	2,617	2,345	0,862
$-\lg \Sigma p$	53,640	11,021	8,131	6,418	5,066	2,140	1,868	0,385
$-\lg a_{\text{Sm}}^{\circ}$	23,534	6,131	4,950	4,214	3,571	2,174	2,044	1,335

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Eu—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ EuN

Параметры	Температура, К								
	298	1000	1090	1500	1870	2000	2200	2500	2693
Система Eu—N									
Диссоциация Eu—N (вариант I) <sup>*1</sup>									
$-\lg p_{Eu}^0$	25,075	3,774	3,027	1,042	0,000	—0,275	—0,634	—1,065	—1,291
$-\lg a_{Eu}^0 \cdot p_{N_2}^{*1}$	66,949	13,887	12,026	6,324	3,325	2,535	1,502	0,261	—0,390
$-\lg a_{Eu}^0 \cdot p_{N_2}^{*2}$	99,932	23,721	21,048	12,881	8,585	7,453	5,972	4,195	3,262
$-\lg p_{Eu}$	38,933	7,075	5,926	2,702	1,008	0,561	—0,022	0,523	—0,890
$-\lg p_{N_2}$	39,234	7,376	6,227	3,003	1,309	0,862	0,279	—0,222	—0,589
$-\lg \Sigma p$	38,757	6,899	5,750	2,526	0,832	0,385	—0,198	—0,699	—1,066
$-\lg a_{Eu}$	13,858	3,301	2,899	1,660	1,008	0,836	0,612	0,542	0,401
Диссоциация EuN (вариант II) <sup>*2</sup>									
$-\lg p_{Eu}$	49,927	10,323	8,934	4,888	2,761	2,201	1,468	0,621	0,126
$-\lg p_{N_2}$	50,228	10,624	9,235	5,189	3,062	2,502	1,769	0,922	0,427
$-\lg \Sigma p$	49,751	10,147	8,758	4,712	2,585	2,025	1,292	0,445	—0,050
$-\lg a_{Eu}$	24,852	6,549	5,907	3,840	2,761	2,476	2,102	1,686	1,417

<sup>\*1</sup> По варианту I  $\lg \Sigma p = -13\ 850/T + 6,039$  (1090—2693 К) температура кипения EuN 2128 К, а при 2840 К  $\Sigma p = 33$  атм.

<sup>\*2</sup> По варианту II  $\lg \Sigma p = -16\ 129/T + 6,039$  (1090—2693 К) температура кипения EuN = 2670 К и при 2840 К  $\Sigma p = 2,3$  атм.

<sup>1</sup> По варианту I  $\lg \Sigma p = -13,850/T + 6,039$  (1090—2693 К) температура кипения EuN 2128 К, а при 2840 К  $\Sigma p = 33$  атм.<sup>2</sup> По варианту II  $\lg \Sigma p = -16,129/T + 6,039$  (1090—2693 К) температура кипения EuN = 2670 К и при 2840 К  $\Sigma p = 2,3$  атм.

Равновесие SmN—Sm не приводится потому, что во всем интервале температуры газовая фаза состоит только из паров самария.

Для компонентов газовой фазы при диссоциации SmN получим следующие уравнения:

$T, K$	298—1345	1345/—2930
$\lg p_{N_2}$	$-18\,089/T + 6,554$	$-17\,564/T + 6,164$
$\lg p_{Sm}$	$-18\,089/T + 6,855$	$-17\,564/T + 6,465$
$\lg \Sigma p$	$-18\,089/T + 7,031$	$-17\,564/T + 6,641$
$\lg a_{Sm}$	$-7401/T + 1,288$	$-8381/T + 2,018$

Суммарное давление газовой фазы равно 1 атм при 2645 К. Активность самария в продуктах диссоциации равна 1 при 4153 К. При этом давление газовой фазы равно 259 атм.

## 9. СИСТЕМА Eu—N

Температуры плавления и кипения европия составляют 1090 и 1870 К соответственно [39].

Для насыщенного пара европия получены уравнения:

$T, K$	298—1090	1090—2693
$\lg p_{Eu}^0$	$-9049/T + 5,275$	$-7900/T + 4,225$

(22.32)

Температура плавления нитрида европия EuN составляет 2840 К [24]. Для  $\Delta H_{f,298}^0$  (EuN) данные существенно различаются: —217,6 кДж/моль [25] и —313,8 кДж/моль (по оценке). Если принять тепловой эффект по данным [25] и  $\Delta F_{f,298}^0$  по данным [24], то для энергии Гиббса и константы получим (вариант I):

$T, K$	298—1090	1090—2200
$\Delta G_f^0$	$-215\,780 + 82,84T$	$-217\,650 + 84,56T$
$\lg a_{Eu}^0 \cdot p_{N_2}$	$-22\,541/T + 8,654$	$-22\,736/T + 8,833$

(22.33)

Если принять тепловой эффект —313,8 кДж/моль, получим (вариант II):

$T, K$	298—1090	1090—2693
$\Delta G_f^0$	$-309\,825 + 82,84T$	$-311\,800 + 84,56T$
$\lg a_{Eu}^0 \cdot p_{N_2}$	$-32\,375/T + 8,654$	$-32\,571/T + 8,833$

(22.34)

В табл. 22.9 приведены термодинамические константы для EuN и при диссоциации EuN по двум вариантам.

Из сравнения видно, что предпочтительнее вариант II. Для активности европия в продуктах диссоциации при 1090—2693 К получим:

$$\lg a_{Eu} = -4574/T + 1,298 \quad (\text{вариант I});$$

$$\lg a_{Eu} = -8222/T + 1,636 \quad (\text{вариант II}).$$

## 10. СИСТЕМА Gd—N

Температуры плавления и кипения гадолиния составляют 1585 и 3539 К соответственно [39].

Для насыщенного пара гадолиния получим следующие уравнения:

$$T, K \quad 298-1533 \quad 1533-1585 \quad 1585-3539$$

$$\lg p_{Gd}^{\circ} \quad -20\,705/T+6,408 \quad -21\,774/T+7,106 \quad -19\,012/T+5,372$$

$$(22.35)$$

Тепловой эффект образования  $GdN$   $\Delta H_f^{\circ}$  составляет  $-330 \pm 25$  [22];  $-313,8$  [24] и  $-325,8 \pm 25$  кДж/моль [25].  
Принимаем  $\Delta H_f^{\circ}(GdN) = -313,8$  кДж/моль и  $\Delta \Phi_f^{\circ}$  по данным [24].  
Для  $\Delta G_{T,f}^{\circ}(GdN)$  и константы получим:

$$T, K \quad 298-1585 \quad 1585-2910$$

$$\Delta G_T^{\circ} \quad -311\,540+74,43T \quad -317\,315+78,07T$$

$$\lg a_{Gd}^{\circ} \cdot p_{N_2} \quad -32\,544/T+7,775 \quad -33\,147/T+8,156 \quad (22.36)$$

Температура плавления  $GdN$  по данным [24] 2910 К; учитывая  $\Delta G_{пл}(GdN) = 31\,660 - 10,88T$ , для интервала 2910—3539 К получим:

$$\lg a_{Gd}^{\circ} \cdot p_{N_2} = -29\,840/T+7,02.$$

Термодинамические константы системы  $Gd-N$  и параметры газовой фазы над системой  $GdN-Gd$  и при диссоциации  $GdN$  приведены в табл. 22.10.

ТАБЛИЦА 22.10

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $Gd-N$   
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАВНОВЕСИИ  $GdN-Gd$   
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $GdN$

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1585	2000	2500	2910	3200	3539
<i>Система <math>Gd-N</math></i>								
$-\lg p_{Gd}^{\circ}$	63,037	14,297	6,623	4,134	2,233	1,161	0,569	0,00
$-\lg a_{Gd}^{\circ} \times p_{N_2}$	101,378	24,759	12,757	8,418	5,103	3,235	2,305	1,412
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	24,633	18,096	13,075	10,237	8,669	7,154
<i>Равновесие <math>GdN-Gd</math></i>								
$-\lg p_{N_2}$	101,378	24,759	12,757	8,418	5,103	3,235	2,305	1,412
$-\lg p_N$	130,499	33,912	18,695	13,257	9,089	6,736	5,487	4,283
$-\lg \Sigma p$	63,037	14,297	6,623	4,134	2,232	1,157	0,561	-0,037
Объемный состав, %:								
Gd	100,0	100,0	100,0	100,0	99,87	99,16	98,20	96,26
N <sub>2</sub>	—	—	—	0,005	0,13	0,84	1,80	3,73
N	—	—	—	—	—	—	—	0,005
<i>Диссоциация <math>GdN</math></i>								
$-\lg p_{Gd}$	75,717	17,684	8,567	5,462	3,089	1,752	1,047	0,370
$-\lg p_{N_2}$	76,018	17,985	8,868	5,763	3,390	2,053	1,348	0,671
$-\lg p_N$	117,819	30,525	16,751	11,930	8,233	6,145	5,009	3,913
$-\lg \Sigma p$	75,541	17,508	8,391	5,286	2,913	1,576	0,871	0,194
$-\lg a_{Gd}$	12,680	3,387	1,944	1,328	0,856	0,591	0,457	0,370
N, %	—	—	—	—	—	—	0,007	0,02

Как видно из табл. 22.10, конгруэнтность возгонки нитрида гадолиния сохраняется до температуры кипения 3650 К и выше температуры кипения (до 5550 К).

Для компонентов газовой фазы при диссоциации  $GdN$  получим:

$$T, K \quad 298-1585 \quad 1585-2910 \quad 2910-3539$$

$$\lg p_{N_2} \quad -24\,659/T+6,690 \quad -23\,723/T+6,099 \quad -22\,627/T+5,723$$

$$\lg p_{Gd} \quad -24\,659/T+6,991 \quad -23\,723/T+6,400 \quad -22\,627/T+6,024$$

$$\lg \Sigma p \quad -24\,659/T+7,167 \quad -23\,723/T+6,576 \quad -22\,627/T+6,200$$

$$\lg a_{Gd} \quad -3943/T+0,543 \quad -4710/T+1,028 \quad -3618/T+0,652$$

## 11. СИСТЕМА Tb-N

Температуры плавления и кипения тербия составляют 1630 и 3496 К соответственно [39]. При 1560 К в твердом состоянии тербий имеет полиморфное превращение. Для насыщенного пара тербия получим уравнения:

$$T, K \quad 298-1560 \quad 1560-1630 \quad 1630-3496$$

$$\lg p_{Tb}^{\circ} \quad -20\,201/T+6,444 \quad -19\,434/T+5,953 \quad -18\,231/T+5,215 \quad (22.38)$$

Нитриды  $GdN$  и  $DyN$  по данным [22] образуются с тепловым эффектом  $-313,8$  кДж/моль. Такой же тепловой эффект принимаем и для  $TbN$ . Учитывая средние значения  $\Delta \Phi_f^{\circ}$  для  $GdN$  и  $DyN$  и используя их для определения  $\Delta \Phi_f^{\circ}$  нитрида тербия, получим:

$$T, K \quad 298-1630 \quad 1630-3500$$

$$\Delta G_{T(TbN)}^{\circ} \quad -313\,800+92,88T \quad -324\,595+99,50T$$

$$\lg a_{Tb}^{\circ} \cdot p_{N_2} \quad -32\,779/T+9,703 \quad -33\,907/T+10,393 \quad (22.39)$$

Температура плавления  $TbN$  неизвестна, поэтому уравнение для константы используем до температуры кипения тербия. К тому же, как показывают расчеты диссоциации  $TbN$ , конгруэнтность сохраняется лишь до 2860 К, т. е.  $TbN$ , как и ряд других нитридов, по-видимому, диссоциирует без плавления.

Термодинамические константы системы  $Tb-N$  и параметры газовой фазы при равновесии  $TbN-Tb$  и при диссоциации  $TbN$  приведены в табл. 22.11.

Конгруэнтная диссоциация  $TbN$ , согласно приведенному выше анализу, имеет место до 2860 К. Для компонентов газовой фазы в продуктах диссоциации получим следующие уравнения:

$$T, K \quad 298-1630 \quad 1630-2860$$

$$\lg p_{N_2} \quad -24\,388/T+7,312 \quad -23\,457/T+6,741$$

$$\lg p_{Tb} \quad -24\,388/T+7,613 \quad -23\,457/T+7,042$$

$$\lg \Sigma p \quad -24\,388/T+7,789 \quad -23\,457/T+7,218$$

$$\lg a_{Tb} \quad -4195/T+1,195 \quad -5223/T+1,825$$

При температурах  $>2860$  К в продуктах диссоциации появляется фаза жидкого тербия. Для суммарного давления газовой фазы при  $T > 2860$  К получим:

$$\lg \Sigma p = -27\,637/T+8,679. \quad (22.40)$$

Температура кипения системы  $TbN-Tb_{ж}$  3184 К, т. е. на 300 К ниже температуры кипения тербия.



ТАБЛИЦА 22.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Tb—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ TbN—Tb  
И ПРИ ДИССОЦИИИ TbN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1630	2000	2500	2860	3000	3496
<i>Система Tb—N</i>								
$-\lg p_{\text{Tb}}^{\circ}$	61,310	13,757	5,970	3,901	2,077	1,159	0,862	0,000
$-\lg a_{\text{Tb}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}$	100,238	23,076	10,408	6,561	3,170	1,463	0,909	-0,694
<i>Равновесие TbN—Tb</i>								
$-\lg p_{\text{N}_2}$	100,238	23,076	10,408	6,561	3,170	1,463	0,909	-0,694
$-\lg \Sigma p$	61,310	13,757	5,970	3,900	2,043	0,984	0,584	-0,774
Объемный состав, %:								
Tb	100,0	100,0	100,0	99,78	92,53	66,82	52,70	16,83
N <sub>2</sub>	—	—	0,004	0,22	7,47	33,18	47,30	83,17
<i>Диссоциация TbN</i>								
$-\lg p_{\text{Tb}}$	74,186	16,763	7,349	4,687	2,341	1,160	—	—
$-\lg p_{\text{N}_2}$	74,487	17,064	7,650	4,988	2,642	1,461	—	—
$-\lg \Sigma p$	74,010	16,587	7,173	4,511	2,165	0,984	—	—
$-\lg a_{\text{Tb}}$	12,876	3,006	1,379	0,786	0,264	0,001	—	—

## 12. СИСТЕМА Dy—N

Температуры плавления и кипения диспрозия составляют 1682 и 2835 К соответственно [39]. Кроме того, диспрозий претерпевает полиморфное превращение при 1657 К. Для насыщенного пара диспрозия получены следующие уравнения:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-1657 & 1657-1682 & 1682-2835 \\ \lg p_{\text{Dy}}^{\circ} & -15\,822/T+6,047 & -15\,496/T+5,851 & -13\,231/T+4,667 \end{aligned} \quad (22.41)$$

Тепловой эффект образования DyN по данным [22] составляет  $-313,8$  кДж/моль.

Для  $\Delta G_{T,f(\text{DyN})}^{\circ}$  и константы равновесия получены следующие уравнения:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-1682 & 1682-2835 \\ \Delta G_T^{\circ} & -313\,800+92,47T & 324\,860+99,04T \\ \lg a_{\text{Dy}}^2 \cdot p_{\text{N}_2} & -32\,780/T+9,659 & -33\,935/T+10,345 \end{aligned} \quad (22.42)$$

Термодинамические константы и параметры газовой фазы над системой DyN—Dy и при диссоциации DyN приведены в табл. 22.12.

Уравнения для параметров компонентов газовой фазы при диссоциации DyN приведены ниже:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-1682 & 1682-3000 \\ \lg p_{\text{N}_2} & -21\,474/T+7,048 & -20\,548/T+6,497 \\ \lg p_{\text{Dy}} & -21\,474/T+7,349 & -20\,548/T+6,798 \\ \lg \Sigma p & -21\,474/T+7,525 & -20\,548/T+6,974 \\ \lg a_{\text{Dy}} & -5653/T+1,305 & -6692/T+1,923 \end{aligned} \quad (22.43)$$

Согласно уравнению (22.43) активность диспрозия достигает 1 лишь при 3480 К. Суммарное давление газовой фазы при этом составит 11,7 атм, температура кипения DyN 2946 К.

ТАБЛИЦА 22.12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Dy—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ DyN—Dy  
И ПРИ ДИССОЦИИИ DyN

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1682	2000	2500	2835	3000
<i>Система Dy—N</i>							
$-\lg p_{\text{Dy}}^{\circ}$	47,020	9,775	3,362	1,949	0,625	0,000	-0,257
$-\lg a_{\text{Dy}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}$	100,286	23,121	9,830	6,623	3,229	1,625	0,967
<i>Равновесие DyN—Dy</i>							
$-\lg p_{\text{N}_2}$	100,286	23,121	9,830	6,623	3,229	1,625	0,967
$-\lg \Sigma p$	47,020	9,775	3,362	1,949	0,624	-0,010	-0,282
Объемный состав, %:							
Dy	100,0	100,0	100,0	100,0	99,75	97,68	94,37
N <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,25	2,32	5,63
<i>Диссоциация DyN</i>							
$-\lg p_{\text{Dy}}$	64,675	14,123	5,418	3,407	1,393	0,441	0,051
$-\lg p_{\text{N}_2}$	64,976	14,424	5,919	3,708	1,694	0,742	0,352
$-\lg \Sigma p$	64,499	13,947	5,242	3,231	1,217	0,265	-0,125
$-\lg a_{\text{Dy}}$	17,655	4,348	2,056	1,458	0,768	0,441	0,308

## 13. СИСТЕМА Ho—N

Температуры плавления и кипения гольмия составляют 1743 и 2968 К соответственно [39]. Кроме того, гольмий испытывает полиморфное превращение при 1701 К. Для насыщенного пара гольмия получены уравнения:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-1701 & 1701-1743 & 1743-2968 \\ \lg p_{\text{Ho}}^{\circ} & -16\,149/T+6,140 & -14\,471/T+5,154 & -13\,298/T+4,480 \end{aligned} \quad (22.44)$$

Тепловой эффект образования HoN составляет  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -351,456$  кДж/моль. Для изменения энергии Гиббса при образовании HoN из компонентов и константы равновесия получено:

$T, K$	298—1743	1743—2968
$\Delta G_T^\circ$	—351 456+83,68T	—363 640+90,67T
$\lg a_{\text{Ho}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}$	—36 713/T+8,741	—37 986/T+9,471

(22.45)

Температура плавления HoN не установлена. Термодинамические константы системы Ho—N и параметры газовой фазы над системой HoN—Ho и при диссоциации HoN приведены в табл. 22.13.

ТАБЛИЦА 22.13

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ho—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИИИ HoN

Параметры	Температура, K							
	298	1000	1500	1743	2000	2500	2968	3500
<i>Система Ho—N</i>								
$-\lg p_{\text{Ho}}^\circ$	48,024	10,009	4,626	3,148	2,169	0,839	0,000	—0,681
$-\lg a_{\text{Ho}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}$	114,395	27,972	15,734	12,322	9,522	5,723	3,328	1,382
$-\lg K'_{\text{N}_2}$	159,620	43,064	26,439	21,777	18,096	13,075	9,900	7,316
<i>Диссоциация HoN</i>								
$-\lg p_{\text{Ho}}$	70,047	15,896	8,228	6,106	4,520	2,357	1,009	—0,094
$-\lg p_{\text{N}_2}$	70,348	16,197	8,529	6,407	4,821	2,658	1,310	0,207
$-\lg p_{\text{N}}$	114,834	29,631	17,484	14,092	11,459	7,857	5,605	3,762
$-\lg \Sigma p$	69,871	15,720	8,052	5,930	4,344	2,181	0,833	—0,270
$-\lg a_{\text{Ho}}$	22,023	5,887	3,602	2,958	2,351	1,528	1,009	0,587
N, %	—	—	—	—	—	—	0,002	0,009

Параметры компонентов газовой фазы при диссоциации HoN приведены ниже:

$T, K$	298—1743	1743—3500
$\lg p_{\text{N}_2}$	—22 998/T+6,787	—21 527/T+5,944
$\lg p_{\text{Ho}}$	—22 998/T+7,088	—21 527/T+6,245
$\lg \Sigma p$	—22 998/T+7,264	—21 527/T+6,421
$\lg a_{\text{Ho}}$	—6857/T+0,976	—8232/T+1,765

(22.46) (22.47)

Максимальная температура, при которой диссоциация HoN является конгруэнтной, равна 4660 K. При 4660 K суммарное давление газовой фазы по оценке достигает 64 атм. Температура кипения HoN равна 3353 K.

#### 14. СИСТЕМА Er—N

Температуры плавления и кипения эрбия составляют 1795 и 3136 K соответственно [39]. Для давления насыщенного пара эрбия получены уравнения:

$T, K$	298—1795	1795—3500
$\lg p_{\text{Er}}^\circ$	—16 400/T+5,757	—14 188/T+4,524

(22.48)

Тепловой эффект образования  $\text{ErN}$   $\Delta H_{f,298}^\circ$  составляет  $-357,73 \pm 20$  [24],  $-313,8$  кДж/моль [22], последний, по-видимому, занижен. Для  $\Delta G_{T(\text{ErN})}^\circ$  и константы получены уравнения:

ТАБЛИЦА 22.14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Er—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ ErN—Er  
И ПРИ ДИССОЦИИИ ErN

Параметры	Температура, K									
	298	1000	1500	1795	2000	2500	3000	3136	3500	
<i>Система Er—N</i>										
$-\lg p_{\text{Er}}^\circ$	49,249	10,543	5,176	3,379	2,570	1,151	0,205	0,000	—0,470	
$-\lg a_{\text{Er}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}$	116,551	28,584	16,128	12,033	9,781	5,836	3,206	2,636	1,328	
$-\lg K'_{\text{N}_2}$	159,620	43,064	26,439	20,947	18,096	13,075	9,719	8,989	7,316	
<i>Равновесие ErN—Er</i>										
$-\lg p_{\text{N}_2}$	116,551	28,584	16,128	12,033	9,781	5,836	3,206	2,636	1,328	
$-\lg p_{\text{N}}$	138,086	35,824	21,284	16,490	13,939	9,456	6,463	5,813	4,322	
$-\lg \Sigma p$	49,249	10,643	5,176	3,379	2,570	1,151	0,204	—0,001	—0,477	
Объемный состав, %:										
Er	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,988	99,90	99,77	98,43	
N <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0,002	0,10	0,23	1,57	
N	—	—	—	—	—	—	—	—	0,002	
<i>Диссоциация ErN</i>										
$-\lg p_{\text{Er}}$	71,583	16,556	8,726	6,163	4,873	2,612	1,105	0,778	0,029	
$-\lg p_{\text{N}_2}$	71,884	16,857	9,027	6,464	5,174	2,913	1,406	1,079	0,330	
$-\lg p_{\text{N}}$	115,752	29,961	17,733	13,706	11,635	7,994	5,563	5,034	3,823	
$-\lg \Sigma p$	71,407	16,380	8,550	5,987	4,697	2,436	0,929	0,602	—0,147	
$-\lg a_{\text{Er}}$	22,334	5,913	3,550	2,784	2,303	1,461	0,900	0,778	0,499	
N, %	—	—	—	—	—	—	0,002	0,004	0,01	

$T, K$	298—1795	1795—3136	
$\Delta G_T^\circ$	—357 730+84,10T	—377 635+95,19T	(22.49)
$\lg a_{Er}^2 \cdot p_{N_2}$	—37 369/T+8,785	—39 448/T+9,943	

Термодинамические константы системы Er—N и параметры газовой фазы над системой ErN—Er и при диссоциации ErN приведены в табл. 22.14.

Из табл. 22.14 следует, что в условиях равновесия фаз ErN—Er основным компонентом газовой фазы являются пары эрбия, азот при концентрации <1% появляется лишь при температуре кипения системы ErN—Er, которая совпадает с температурой кипения эрбия. Диссоциация нитрида эрбия во всем интервале температур носит конгруэнтный характер. Для параметров газовой фазы при диссоциации ErN:

$T, K$	298—1795	1795—3500
$\lg p_{N_2}$	—23 390/T+6,567	—22 602/T+6,128
$\lg p_{Er}$	—23 390/T+6,867	—22 602/T+6,429
$\lg \Sigma p$	—23 390/T+7,044	—22 602/T+6,605
$\lg a_{Er}$	—6990/T+1,110	—8420/T+1,907

Для высокотемпературного интервала не учтено вероятное плавление ErN из-за отсутствия данных.

Температура кипения ErN составляет 3422 K, а конгруэнтность сохраняется до 4416 K. Давление газовой фазы при этом достигает 30 атм.

## 15. СИСТЕМА Tm—N

Температуры плавления и кипения тулия составляют 1818 и 2220 K соответственно [39]. Для насыщенного пара тулия получены уравнения:

$T, K$	298—1818	1818—2220
$\lg p_{Tm}^\circ$	—12 772/T+5,935	—10 948/T+4,932

Тепловой эффект образования TmN  $\Delta H_{f,298}^\circ$  принимаем средним между значениями для нитридов эрбия и иттербия и равным —361,7 кДж/моль. Вычисляем средние значения  $\Delta F_T^\circ$  и учитываем изменение энергии Гиббса при плавлении тулия:  $\Delta G_{пл} = 16\,840 - 9,25T$ . Для изменения энергии Гиббса при образовании TmN и константы реакции получено:

$T, K$	298—1818	$\geq 1818$
$\Delta G_T^\circ$	—361 710+92,05T	—378 550+101,30T
$\lg a_{Tm}^2 \cdot p_{N_2}$	—37 784/T+9,615	—39 543/T+10,581

Уравнение для высокотемпературного интервала справедливо в первом приближении до температуры плавления нитрида тулия, которая в данном случае неизвестна. При температурах выше точки плавления TmN необходимо учесть изменение энергии Гиббса этого превращения, полагая при этом, что теплоемкости компонентов являются постоянными. Если эти превращения не учитывают, то повышается тепловой эффект реакции и усиливается зависимость константы от температуры. Приведенные выше уравнения без корректировки использованы до 3000 K.

Термодинамические константы системы Tm—N и параметры газовой фазы при диссоциации TmN приведены в табл. 22.15.

ТАБЛИЦА 22.15

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Tm—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ TmN

Параметры	Температура, K							
	298°	1000	1500	1818	2000	2200	2500	3000
<b>Система Tm—N</b>								
$-\lg p_{Tm}^\circ$	36,902	6,837	2,580	1,090	0,542	0,000	—0,553	—1,283
$-\lg a_{Tm}^2 \cdot p_{N_2}$	117,113	28,169	15,574	11,168	9,191	7,231	5,236	2,600
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	20,596	18,096	15,606	13,075	9,719
<b>Диссоциация TmN</b>								
$-\lg p_{Tm}$	63,539	13,847	6,811	4,349	3,325	2,310	1,461	—0,089
$-\lg p_{N_2}$	63,840	14,148	7,112	4,650	3,626	2,611	1,762	0,212
$-\lg p_N$	111,730	28,606	16,776	12,623	10,861	9,109	7,419	4,966
$-\lg \Sigma p$	63,363	13,671	6,635	4,173	3,149	2,134	1,285	—0,265
$-\lg a_{Tm}$	26,637	7,010	4,231	3,259	2,783	2,310	2,014	1,194

Данные о составе газовой фазы над системой TmN—Tm не приводятся, так как газовая фаза состоит только из паров тулия. Для компонентов газовой фазы при диссоциации TmN получим следующие уравнения:

$T, K$	298—1818	1818—3000
$\lg p_{N_2}$	—21 109/T+6,961	—20 478/T+6,614
$\lg p_{Tm}$	—21 109/T+7,262	—20 478/T+6,915
$\lg \Sigma p$	—21 109/T+7,438	—20 478/T+7,091
$\lg a_{Tm}$	—8337/T+1,327	—9528/T+1,982

Активность тулия, равная 1, достигается только при 4800 K, тогда как температура кипения TmN при конгруэнтном испарении составляет 2888 K.

## 16. СИСТЕМА Yb—N

Иттербий наиболее летучий элемент в группе лантаноидов. Температуры плавления и кипения иттербия составляют 1097 и 1467 K соответственно [39]. Для давления насыщенного пара иттербия получены уравнения:

$T, K$	298—1097	1097—2800
$\lg p_{Yb}^\circ$	—7557/T+5,312	—6872/T+4,684

Тепловые эффекты образования нитрида иттербия составляют:

$$\Delta H_{f,298}^\circ = -365,68 \pm 21 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{f,0}^\circ = -360,28 \pm 21 \text{ кДж/моль} \\ [25], \Delta F_{298}^\circ = 88,62 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}; \Delta G_{пл}(Yb) = 7660 - 6,99T.$$

Для изменения энергии Гиббса при образовании YbN и константы реакции получим уравнения:

$T, K$	298—1097	1097—2800
$\Delta G_T^\circ$	—365 680+81,17T	—373 340+88,16T
$\lg a_{Yb}^2 \cdot p_{N_2}$	—38 200/T+8,479	—39 000/T+9,209

Термодинамические константы системы Yb—N и параметры газовой фазы при диссоциации YbN приведены в табл. 22.16.

ТАБЛИЦА 22.16

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Yb—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИИИ YbN

Параметры	Температура, К						
	298	1097	1467	1700	2000	2500	2800
<i>Система Yb—N</i>							
$-\lg p_{Yb}^0$	20,034	1,577	0,000	—0,642	—1,248	—1,935	—2,230
$-\lg a_{Yb}^2 \cdot p_{N_2}$	119,644	26,343	17,376	13,732	10,291	6,391	4,720
<i>Диссоциация YbN</i>							
$-\lg p_{Yb}$	53,137	9,732	5,692	4,049	2,498	0,740	—0,014
$-\lg p_{N_2}$	53,438	10,033	5,993	4,350	2,799	1,041	0,287
$-\lg \Sigma p$	52,961	9,556	5,516	3,873	2,322	0,564	—0,190
$-\lg a_{Yb}$	33,103	8,155	5,692	4,691	3,746	2,675	2,216

Для компонентов газовой фазы при диссоциации YbN получены уравнения:

$T, K$	298—1097	1097—2800
$\lg p_{N_2}$	$-17\,771/T + 6,167$	$-17\,578/T + 5,991$
$\lg p_{Yb}$	$-17\,771/T + 6,468$	$-17\,578/T + 6,292$
$\lg \Sigma p$	$-17\,771/T + 6,644$	$-17\,578/T + 6,468$
$\lg a_{Yb}$	$-10\,214/T + 1,156$	$-10\,712/T + 1,610$

Температура кипения нитрида иттербия составляет 2718 К. Конгруэнтность испарения нитрида YbN, как показывает анализ уравнения (22.54) для активности иттербия, сохраняется вплоть до 6650 К при суммарном давлении 6,7 кбар.

## 17. СИСТЕМА Lu—N

Лютеций наиболее тугоплавкий элемент в группе лантаноидов. Температуры плавления и кипения лютеция составляют 1936 и 3668 К соответственно [39]. Для давлений насыщенного пара лютеция получены уравнения:

$T, K$	298—1000	1000—1936	1936—3668
$\lg p_{Lu}^0$	$-22\,277/T + 6,794$	$-22\,020/T + 6,537$	$-19\,804/T + 5,393$

Тепловой эффект образования LuN составляет  $\Delta H_f^0, 298 = -313,8$  кДж/моль, изменение приведенного потенциала  $\Delta F_{298}^0 = 99,00$  Дж/(моль · К),  $\Delta G_{пл}(Lu) = 18\,650 - 9,62T$ . Для изменения энергии Гиббса и константы реакции получены уравнения:

$T, K$	298—1936	1936—3668
$\Delta G_f^0$	$-313\,800 + 91,46T$	$-332\,450 + 101,09T$
$\lg a_{Lu}^2 \cdot p_{N_2}$	$-32\,780/T + 9,554$	$-34\,728/T + 10,559$

Термодинамические константы системы Lu—N и параметры газовой фазы над системой LuN—Lu и при диссоциации LuN приведены в табл. 22.17.

ТАБЛИЦА 22.17

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Lu—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ LuN—Lu  
И ПРИ ДИССОЦИИИ LuN

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1500	1936	2500	2730	3000	3289
<i>Система Lu—N</i>								
$-\lg p_{Lu}^0$	67,923	15,483	8,143	4,837	2,529	1,861	1,208	0,628
$-\lg a_{Lu}^2 \times p_{N_2}$	100,391	23,226	12,299	7,379	3,332	2,162	1,017	0,000
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	18,921	13,075	11,376	9,719	8,240
<i>Равновесие LuN—Lu</i>								
$-\lg p_{N_2}$	100,391	23,226	12,299	7,379	3,332	2,162	1,017	0,000
$-\lg p_N$	130,006	33,145	19,369	13,150	8,204	6,769	5,368	4,120
$-\lg \Sigma p$	67,923	15,483	8,143	4,836	2,466	1,685	0,801	—0,092
Объемный состав, %:								
Lu	100,0	100,0	100,0	99,71	86,40	66,67	39,18	19,06
N <sub>2</sub>	—	—	0,007	0,29	13,60	33,33	60,82	80,93
N	—	—	—	—	—	0,001	0,003	0,006
<i>Диссоциация LuN</i>								
$-\lg p_{Lu}$	78,645	17,964	9,428	5,584	2,696	1,861	—	—
$-\lg p_{N_2}$	78,946	18,205	9,729	5,885	2,997	2,162	—	—
$-\lg p_N$	119,283	30,635	18,084	12,703	8,036	6,769	—	—
$-\lg \Sigma p$	78,469	17,788	9,252	5,408	2,520	1,685	—	—
$-\lg a_{Lu}$	10,722	2,481	1,285	0,747	0,167	0,000	—	—

Для давлений компонентов газовой фазы при диссоциации LuN получены следующие уравнения:

$T, K$	298—1936	1936—2730
$\lg p_{N_2}$	$-25\,748/T + 7,415$	$-24\,787/T + 6,916$
$\lg p_{Lu}$	$-25\,748/T + 7,716$	$-24\,787/T + 7,217$
$\lg \Sigma p$	$-25\,748/T + 7,892$	$-24\,787/T + 7,393$
$\lg a_{Lu}$	$-3515/T + 1,069$	$-4977/T + 1,824$

Конгруэнтный характер испарения LuN, согласно результатам расчетов, имеет место до 2730 К.

Давление газовой фазы при 2730 К составляет 0,158 атм. При 2730—3289 К для суммарного давления газовой фазы получим:

$$\lg \Sigma p = -28\,543/T + 8,770. \quad (22.57)$$

Температура кипения системы LuN—Lu ж составляет 3254 К.

В табл. 22.18 приведены основные параметры нитридов лантаноидов.

## ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НИТРИДОВ ЛАНТАНОИДОВ

Нитриды	$-\Delta H_f^0, 298$ , кДж/моль	Конгруэнтное испарение		$T_{кип}$ , К
		$T_{max}$ , К	$x_p$ , атм	
ScN	301,25	3155	2,36	2982
YN	297,90	2858	0,063	3310
LaN	301,25	2916	0,041	3479
CeN	326,35	2852	0,027	3438
PrN	313,80	2903	0,050	3386
NdN	327,61	3000	0,45	3144
PmN	302,92	2550	0,007	3190
SmN	314	4153	259	2645
EuN(1)	217,6	3525	248	2128
EuN(2)	313,8	5025	675	2670
GdN	313,8	5550	133	3650
TbN	313,8	2860	0,10	3184
DyN	313,8	3480	11,7	2946
HoN	351,456	4660	64	3353
ErN	357,73	4416	30	3422
TmN	361,7	4800	668	2888
YbN	365,68	6650	6700	2718
LuN	313,8	2730	0,021	3254

Согласно данным табл. 22.18, нитриды лантаноидов по характеру испарения при температурк кипения можно разделить на две группы.

1. *Группа скандия*. В эту группу входят почти все нитриды от самария до иттербия, за исключением тербия. Нитриды этой группы при температурах кипения диссоциируют и испаряются конгруэнтно. Для нитридов этой группы характерно сохранение конгруэнтности и при температурах выше точки кипения.

2. *Группа иттрия*. В эту группу входят нитриды от иттрия до прометия включительно и, кроме них, нитриды тербия и лютеция. Нитриды этой группы диссоциируют с образованием фазы жидкого элемента ниже температуры их кипения.

Разделение на группы происходит для целых по порядку групп элементов. Выпадение тербия может быть обусловлено неточностью теплового эффекта образования нитрида тербия, принятого в приведенных выше расчетах. Эти свойства нитридов лантаноидов могут найти и применение для практики. Однако необходимо отметить условность деления лантаноидов на эти группы, так как и в группе иттрия конгруэнтность перехода нитридов из конденсированного состояния в газообразное теряется только при высоких температурах (выше 2550—3000 К), поэтому возможность отгонки азота крайне ограничена по температурному интервалу.

## Глава 23

## НИТРИДЫ АКТИНОИДОВ

Термодинамические данные в разной степени известны для нитридов четырех актиноидных элементов из четырнадцати. Это торий, уран, плутоний и нептуний.

## 1. СИСТЕМА Th—N

Диаграмма состояния системы Th—N приведена на рис. 23.1.

Торий образует нитриды ThN, Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Th<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Термодинамические константы известны только для первых двух нитридов. Нитрид Th<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, по-видимому, термически не стабилен и разлагается при относительно невысоких температурах.

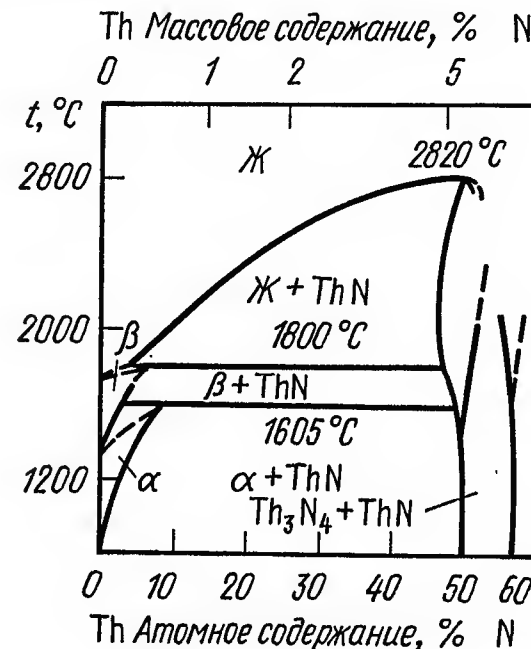


Рис. 23.1. Диаграмма состояния Th—N [27]

Для нитридов Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и ThN изменения энергии Гиббса, по данным [26], из компонентов в стандартных состояниях составляют:

$$\text{Th}_3\text{N}_4; \Delta G_T^\circ = -1\,313\,776 + 351,46T \quad (298-2048 \text{ K});$$

$$\text{ThN}; \Delta G_T^\circ = -376\,560 + 86,19T \quad (298-2048 \text{ K}).$$

Отсюда для разложения Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub> получим:

$$2\text{Th}_3\text{N}_4 = 6\text{ThN} + \text{N}_2; \Delta G_T^\circ = -368\,192 + 185,77T.$$

Для температуры разложения ( $p_{\text{N}_2} = 1$  атм) получим 1982 К. Если принять данные [22] для  $\Delta G_T^\circ$  образования Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, то получим  $T_{\text{разл}} = 1450$  К, которая на 900 К ниже приводимой там же температуры разложения Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. По данным [83] температура разложения составляет 2873 К, а по данным [84] 2373 К.

Наиболее стабильным нитридом в системе Th—N является нитрид ThN, температура плавления которого составляет 2903 К по данным [83] и 3103 К по данным [22]. Для насыщенного пара тория по данным [28] получено:

Параметры	Температура, К					
	298	1000	1650	2023	2500	2800
<b>Система Th—N</b>						
—lg p <sup>0</sup> <sub>Th</sub>	98,246	24,396	12,128	8,676	5,838	4,552
—lg a <sup>2</sup> <sub>Th</sub> · p <sub>N<sub>2</sub></sub>	122,931	30,333	14,837	10,441	6,595	4,848
—lg K <sup>0</sup> <sub>ThN</sub>	96,369	24,454	12,419	9,005	6,124	4,815
—lg K <sup>0</sup> <sub>N<sub>2</sub></sub>	159,620	43,064	23,392	17,810	13,075	10,919
—lg a <sup>2</sup> <sub>Th</sub> · p <sup>2</sup> <sub>N<sub>2</sub></sub>	211,774	50,244	23,212	15,544	9,073	6,132
<b>Равновесие Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—ThN</b>						
—lg p <sub>N<sub>2</sub></sub>	54,795	9,527	1,952	—0,197	—	—
—lg a <sub>Th</sub>	34,068	10,403	6,423	5,319	—	—
—lg p <sub>Th</sub>	132,314	34,799	18,551	13,955	—	—
—lg p <sub>N</sub>	107,208	26,296	12,672	8,807	—	—
—lg p <sub>ThN</sub>	143,153	36,641	18,804	13,757	—	—
<b>Равновесие ThN—Th</b>						
—lg p <sub>Th</sub>	98,246	24,396	12,128	8,676	5,838	4,552
—lg p <sub>N<sub>2</sub></sub>	122,931	30,333	14,837	10,441	6,595	4,848
—lg p <sub>N</sub>	141,276	36,699	19,115	14,126	9,835	7,884
—lg p <sub>ThN</sub>	143,153	36,641	18,804	13,757	9,549	7,621
—lg Σp	98,246	24,396	12,127	8,669	5,768	4,374
Объемный состав, %:						
Th	100,0	100,0	99,8	98,31	85,08	66,35
N <sub>2</sub>	—	—	0,2	1,69	14,89	33,56
N	—	—	—	—	0,01	0,03
ThN	—	—	—	—	0,02	0,06

T, K	298—1650	1650—2023	2023—4880
lg p <sup>0</sup> <sub>Th</sub>	—31 339/T+6,865	—30 893/T+6,595	—29 980/T+ +6,143 (23.1)

Для  $\Delta G^0_{T(\text{ThN})}$  выше точки плавления Th, учитывая  $\Delta G_{\text{пл}(\text{Th})}=13\,810$ — $6,82T$ , и выше точки плавления ThN, учитывая  $\Delta G_{\text{пл}(\text{ThN})}=41\,000$ — $13,39T$ , получим:

T, K	2023—3063	3063—4842
$\Delta G^0_{T(\text{ThN})}$	—390 370+93,01 T	—349 360+79,62 T

Отсюда для константы ThN получим:

T, K	298—2023	2023—3063	3063—4342
lg a <sup>2</sup> <sub>Th</sub> · p <sub>N<sub>2</sub></sub>	—39 336/T+9,003	—40 778/T+9,716	—36 495/T+ +8,317

(23.2)

ThN существует и в газообразном состоянии. Энергия атомизации  $D_0$  молекул ThN по данным [21] составляет  $D_0=573\pm 33$  кДж/моль. Для константы атомизации ThN получим:

$$\lg K^0_{\text{ThN}} = -(30\,550 \pm 1750)/T + 6,095 \pm 0,075. \quad (23.3)$$

Максимальная растворимость азота в тории составляет:  $\lg [N] = -2150/T + 1,9$  (1073—1773 K) [27], где [N] — атомное содержание азота, %.

Для реакции равновесия  $\text{ThN} = [N]_{\alpha\text{-Th}} + \alpha\text{-Th}$ ,  $\Delta G^0_f = 41\,130 + 1,92T$  (1073—1773 K).

Термодинамические константы системы Th—N и параметры газовой фазы при равновесиях Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—ThN и ThN—Th приведены в табл. 23.1.

Как следует из сопоставления параметров газовых фаз над системами Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—ThN и ThN—Th, газовая фаза над системой Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—ThN состоит только из молекул азота N<sub>2</sub>, в то время как газовая фаза над ThN—Th до 3000 K содержит преимущественно пары тория, а при более высоких температурах — молекулярный азот. При 2800 K по результатам данного расчета соотношение между парами тория и азота соответствует составу конденсированной фазы интредя тория. Отсюда можно сделать заключение, что до 2800 K диссоциация ThN соответствует конгруэнтному переходу ThN из конденсированного состояния в газообразное, в то время как при температурах >2800 K диссоциация ThN происходит с образованием фазы жидкого тория.

Результаты расчета параметров газовой фазы при диссоциации ThN приведены в табл. 23.2.

ТАБЛИЦА 23.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ThN

Параметры	Температура, К					
	298	1000	1650	2023	2500	2800
—lg p <sub>Th</sub>	106,374	26,275	12,931	9,164	5,990	4,550
—lg p <sub>N<sub>2</sub></sub>	106,675	26,576	13,232	9,465	6,291	4,851
—lg p <sub>N</sub>	133,148	34,820	18,312	13,638	9,683	7,885
—lg p <sup>0</sup> <sub>ThN</sub>	143,153	36,641	18,824	13,797	9,549	7,621
—lg Σp	106,198	26,099	12,755	8,988	5,814	4,374
—lg a <sub>Th</sub>	8,128	1,879	0,803	0,488	0,152	—0,002
N, %	—	—	—	—	0,014	0,03
ThN, %	—	—	—	—	0,018	0,06

Для давления азота над системой  $\text{Th}_3\text{N}_4$ — $\text{ThN}$  получим уравнение:  
 $\lg p_{\text{N}_2} = -19\,230/T + 9,703.$  (23.4)

В работе [22] приведены данные для давлений азота над  $\text{Th}_3\text{N}_4$  и  $\text{ThN}$ , при том, по-видимому, перепутаны. Если это учесть, то они могут быть выражены уравнениями для  $p_{\text{N}_2}$  (атм) над  $\text{Th}_3\text{N}_4$ :

$$\lg p_{\text{N}_2} = -29\,391/T + 13,743. \quad (23.5)$$

Наклон кривой  $\lg p_{\text{N}_2}$  от  $1/T$  существенно велик и не согласуется с тепловым эффектом образования  $\text{Th}_3\text{N}_4$  из компонентов в стандартных состояниях. Однако по абсолютным значениям  $p_{\text{N}_2}$  различия не очень велики. Расчетные значения предпочтительны.

Для параметров газовой фазы при диссоциации  $\text{ThN}$  получим:

$T, \text{K}$	298—2023	2023—2800
$\lg p_{\text{N}_2}$	$-33\,993/T + 7,337$	$-33\,637/T + 7,162$
$\lg p_{\text{Th}}$	$-33\,993/T + 7,638$	$-33\,637/T + 7,463$
$\lg p_{\text{ThN}}$	$-45\,234/T + 8,563$	$-45\,024/T + 8,459$
$\lg \Sigma p$	$-33\,993/T + 7,814$	$-33\,637/T + 7,639$
$\lg a_{\text{Th}}$	$-2672/T + 0,833$	$-3572/T + 1,278$

Если данные, приведенные в работе [22], относятся к диссоциации  $\text{ThN}$ , то, преобразуя их в уравнение для  $p_{\text{N}_2}$  (атм), получим:  $\lg p_{\text{N}_2} = -33\,956/T + 9,818.$

Тепловой эффект в этом случае совпадает с расчетным, однако давление  $p_{\text{N}_2}$  в 400 раз выше, чем при диссоциации  $\text{ThN}$ . Для температур  $>2800 \text{ K}$  в табл. 23.1 приведены результаты расчетов равновесия над системой  $\text{ThN}$ — $\text{Th}_3\text{N}_4$ . Для суммарного давления газовой фазы получим уравнение:

$T, \text{K}$	2800—3063	3063—4300
$\lg \Sigma p$	$-34403/T + 7,913$	$-34509/T + 7,947$

Температура кипения системы  $\text{ThN}$ — $\text{Th}_3\text{N}_4$  составляет  $4342 \text{ K}$ , т. е. существенно ниже температуры кипения тория, которая по данным [28] составляет  $4880 \text{ K}$ , а по данным [39]  $5061 \text{ K}$ .

## 2. СИСТЕМА U—N

Температура плавления урана составляет  $1408 \text{ K}$ , по данным [28], или  $1405 \text{ K}$ , по данным [39], температура кипения  $4470 \text{ K}$  [28] или  $4407 \text{ K}$  [39]. Кроме того, уран имеет полиморфные превращения при  $942$  и  $1049 \text{ K}$ . Для давлений насыщенного пара урана по данным [28] получим следующие уравнения:

$T, \text{K}$	298—942	942—1049	1049—1408
$\lg p_{\text{U}}$	$-27860/T + 7,524$	$-27330/T + 6,960$	$-26922/T + 6,571$

$T, \text{K}$	298—1408	1408—2000	2000—4470
$\lg p_{\text{U}}$	$-27752/T + 7,161$	$-26111/T + 5,996$	$-25553/T + 5,717$

Диаграмма состояния системы  $\text{U—N}$  приведена на рис. 23.2 [27]. Установлено три нитрида урана:  $\text{UN}$ ,  $\text{U}_2\text{N}_3$  и  $\text{UN}_2$ . Температура плавления  $\text{UN}$ , согласно диаграмме состояния, составляет  $3153 \text{ K}$ .

Для изменения энергии Гиббса при образовании  $\text{UN}$  из компонентов

в стандартных состояниях в работе [27] приведены следующие уравнения:

$T, \text{K}$	298—1403	1403—1973
$\Delta G^\circ_f$	$-292880 + 85,77T$	$-297900 + 89,96T$
$\lg a_{\text{U}} \cdot p_{\text{N}_2}$	$-30594/T + 8,960$	$-31119/T + 9,397$

Кроме того, в работе [27] приведены давления  $\text{N}_2$  над  $\text{UN}$ :

$T, \text{K}$	298—1403	1523—2523
$\lg p_{\text{N}_2}$	$-30500/T + 8,319 \text{ (I)}$	$-31980/T + 9,819 \text{ (II)}$

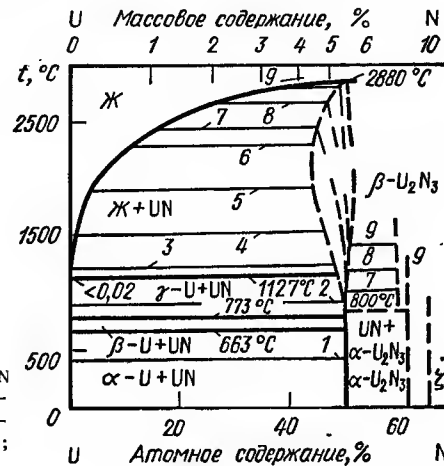


Рис. 23.2. Диаграмма состояния  $\text{U—N}$  [27] с изобарами: 1 —  $10^{-32,88}$ ; 2 —  $10^{-17,88}$ ; 3 —  $10^{-10,88}$ ; 4 —  $10^{-7,88}$ ; 5 —  $10^{-4,88}$ ; 6 —  $10^{-2,88}$ ; 7 —  $0,01$ ; 8 —  $0,1$ ; 9 —  $1,0$ .

Уравнения (23.10) получены разными авторами и они несколько не согласуются при температуре плавления урана  $1408 \text{ K}$ . Если принять за основу уравнение (I) и откорректировать уравнение (II) для низкотемпературного интервала, получим:

$$\Delta G^\circ_f = -293604 + 85,107T \text{ (298—1408 K)}; \lg a_{\text{U}} \cdot p_{\text{N}_2} = -30670/T + 8,889 \quad (23.11)$$

Для нитридов  $\text{U}_2\text{N}_3$  и  $\text{UN}_2$  по данным [25] получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \text{U} + \text{N}_2 &= \text{UN}_2; \Delta G^\circ_f = -430950 + 174,35T \text{ (298—1408 K)}; \\ 2\text{U} + 1,5\text{N}_2 &= \text{U}_2\text{N}_3; \Delta G^\circ_f = -772350 + 259T \text{ (298—1408 K)}; \\ 2\text{U}_{\text{ж}} + 1,5\text{N}_2 &= \text{U}_2\text{N}_3; \Delta G^\circ_f = -789400 + 271T \text{ (} \geq 1408 \text{ K)}. \end{aligned}$$

Для равновесия смежных нитридов получим:

$$4\text{UN}_2 = 2\text{U}_2\text{N}_3 + \text{N}_2; \Delta G^\circ_f = 179100 - 179,4T; \lg p_{\text{N}_2} = -9354/T + 9,370; \quad (23.12)$$

$$2\text{U}_2\text{N}_3 = 4\text{UN} + \text{N}_2; \Delta G^\circ_f = 370280 - 177,6T; \lg p_{\text{N}_2} = -19340/T + 9,276. \quad (23.13)$$

В системе  $\text{U—N}$  образуется и газообразный нитрид  $\text{UN}$ , энергия диссоциации которого  $D_0 = 526,6 \text{ кДж/моль}$ . Для константы атомизации  $\text{UN}$  по уравнению (1.36) получим:  $\lg K'_{\text{UN}} = -28116/T + 5,990.$



ТАБЛИЦА 23.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ U—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ UN—U

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1408	1500	2000	2240	2500	3153
<i>Система U—N</i>								
$-\lg p_U^0$	85,921	20,368	12,549	11,403	7,060	5,690	4,488	2,465
$-\lg a_U^0 \cdot p_{N_2}$	93,979	21,781	12,894	11,501	6,171	4,458	2,973	0,324
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	28,594	26,439	18,096	15,403	13,075	8,902
$-\lg K'_{UN}$	88,312	22,126	13,979	12,754	8,068	6,562	5,256	2,927
$-\lg p_{N_2}$								
$UN_2—U_2N_3$	22,003	—0,016	—2,726	—	—	—	—	—
$U_2N_3—UN$	55,591	10,064	4,446	3,617	0,394	—0,642	—	—
<i>Равновесие UN—U</i>								
$-\lg p_{N_2}$	93,979	21,781	12,894	11,501	6,171	4,458	2,973	0,324
$-\lg p_N$	126,800	32,423	20,744	18,970	12,134	9,931	8,024	4,613
$-\lg p'_{UN}$	124,409	30,665	19,314	17,619	11,126	9,059	7,256	4,151
$-\lg \Sigma p$	85,921	20,352	12,387	11,148	6,118	4,443	2,960	0,321
Объемный состав, %:								
U	100,0	96,28	68,88	55,62	11,44	5,54	2,96	0,72
N <sub>2</sub>	—	3,72	31,12	44,38	88,56	94,46	97,03	99,26
N	—	—	—	—	—	—	0,001	0,005
UN	—	—	—	—	—	0,003	0,005	0,015

Термодинамические константы системы U—N приведены в табл. 23.3, в которой приведены также парциальные давления азота в условиях равновесия смежных нитридов урана и равновесия UN—U.

Из табл. 23.3 следует, что нитриды UN<sub>2</sub> и U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> последовательно диссоциируют до UN. Давления азота выражены уравнениями (23.12) и (23.13). Температура разложения UN<sub>2</sub> до U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (по расчету) равна 1000 К. По диаграмме состояния U—N нитрид UN<sub>2</sub> имеет область гомогенности и обеспечивает давление азота, равное 1 атм, в интервале 800—1400 К.

Нитрид U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> по диаграмме состояния диссоциирует при температуре ~1700 К [85]; по уравнению (23.13) эта температура ~2100 К. В условиях равновесия нижнего нитрида урана UN с ураном при температурах твердого урана давления насыщенного пара урана  $p_U^0 > 2p_{N_2}$ . Отсюда следует, что UN при температурах <1408 К диссоциирует конгруэнтно. При  $\geq 1500$  К давления насыщенного пара урана  $p_U^0 < 2p_{N_2}$ , и, следовательно, диссоциация нитрида урана приобретает характер, при котором обеспечивается давление насыщенного пара урана, т. е. при диссоциации UN образуется новая фаза — растворы азота в жидком уране.

Для суммарного давления газовой фазы над системой UN—U в интервале 1500—3153 К получим следующее уравнение:

$$\lg \Sigma p = -30948/T + 9,504. \quad (23.14)$$

Температура кипения системы UN—U по уравнению (23.14) составляет 3256 К. Газовая фаза при этом состоит практически из чистого азота,

в то время как при 1500 К газовая фаза содержит значительное количество паров урана:  $\{U/N\} = 0,63$ . Концентрация атомарного азота и молекул UN в газовой фазе при температуре кипения в сумме составляет ~0,02%. По диаграмме состояния диссоциация UN до  $p_{N_2} = 1$  атм наступает при температуре ~3100 К. В интервале 298—1408 К диссоциация UN имеет конгруэнтный характер. Парциальное давление урана при конгруэнтной диссоциации рассчитываем по балансовому уравнению  $p_U = 2p_{N_2}$ . Используя константы для расчета  $p_U$ , получим:

$$\lg p_U = 1/3 (2\lg p_U^0 + \lg a_U^0 \cdot p_{N_2} + 0,301). \quad (23.15)$$

Результаты расчета диссоциации UN приведены в табл. 23.4.

ТАБЛИЦА 23.4

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ UN

Параметры	Температура, К			
	298	1000	1408	1500
$-\lg p_U$	88,507	20,739	12,564	(11,335)
$-\lg p_{N_2}$	88,808	21,040	12,865	(11,636)
$-\lg p_N$	124,214	32,052	20,730	(19,038)
$-\lg p'_{UN}$	124,409	30,665	19,314	(17,619)
$-\lg \Sigma p$	88,331	20,563	12,388	(11,159)
$-\lg a_U$	2,586	0,371	0,015	—0,068

Для компонентов газовой фазы при диссоциации UN в интервале 298—1439 К получим:

$$\lg p_U = -28\,725/T + 7,837; \lg p_{N_2} = -28\,725/T + 7,536;$$

$$\lg a_U = -972/T + 0,676; \lg \Sigma p = -25\,725/T + 8,013.$$

Минимальная температура, при которой возможно появление второй конденсированной фазы (жидкого урана) в продуктах диссоциации UN, равна 1439 К. Суммарное давление газовой фазы при этом составляет  $\lg \Sigma p = -9,864$ .

### 3. СИСТЕМА Pu—N

Температура плавления плутония составляет 913 К, температура кипения 3563 К по данным [28] и 3503 К по данным [39]. Плутоний имеет ряд полиморфных превращений при температурах 395, 485, 588, 731, 752 К.

Для давления насыщенного пара плутония с учетом полиморфных превращений получено:

T, К	298—395	395—485	485—588
$\lg p_{Pu}^0$	$-18\,151/T + 6,312$	$-17\,904/T + 5,689$	$-17\,807/T + 5,489$
T, К	588—731	731—752	752—913
$\lg p_{Pu}^0$	$-17\,695/T + 5,298$	$-17\,673/T + 5,227$	$-17\,517/T + 5,060$
T, К	298—913	913—2000	2000—3563
$\lg p_{Pu}^0$	$-17\,903/T + 5,482$	$-17\,240/T + 4,756$	$-17\,604/T + 4,937$

Температура плавления нитрида плутония PuN составляет 3023 К [22]. Изменение энергии Гиббса при образовании PuN из компонентов в стандартных состояниях для 913—2273 К по данным [26] определяется уравнением:

$$\Delta G_f^\circ = -303\,340 + 84,77T, \quad (23.16)$$

по данным [27], для 923—1973 К

$$\Delta G_f^\circ = -311\,470 + 97,61T. \quad (23.17)$$

Для интервала 298—913 К, учитывая уравнение (23.16) и  $\Delta G_{пл(Pu)} = -5860 - 6,42T$ , получим:  $\Delta G_f^\circ = -298\,480 + 78,35T$ . Для жидкой PuN, учитывая уравнение (23.16) и  $\Delta G_{пл(PuN)} = 40\,300 - 13,33T$ , получим:  $\Delta G_f^\circ = -263\,040 + 71,44T$ .

Для константы образования PuN отсюда получим:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-913 & \quad 913-3023 & \quad 3023-3563 \\ \lg a_{Pu}^\circ \cdot p_{N_2} & -31\,179/T + 8,184 & -31\,687/T + 8,855 & -27\,477/T + 7,463 \end{aligned} \quad (23.18)$$

Энергия диссоциации газообразных молекул PuN равна  $D_0 = 467 \pm 60$  кДж/моль. Для константы атомизации молекул PuN по уравнению (1.36) получим:

$$\lg K'_{PuN} = -(25\,087 \pm 3280)/T + 5,86 \pm 0,14. \quad (23.19)$$

Термодинамические константы системы Pu—N и параметры газовой фазы над системой PuN—Pu и при диссоциации PuN приведены в табл. 23.5.

ТАБЛИЦА 23.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Pu—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ PuN—Pu  
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ PuN

Параметры	Температура, К							
	298	913	1000	1500	2000	2500	3023	3563
<b>Система Pu—N</b>								
$-\lg p_{Pu}^\circ$	54,565	14,127	12,456	6,732	3,864	2,127	0,906	0,000
$-\lg K'_{PuN}$	78,320	21,617	19,227	10,865	6,184	4,175	2,410	1,181
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	47,782	43,064	26,439	18,096	13,075	9,591	7,058
$-\lg a_{Pu}^\circ \cdot p_{N_2}$	96,391	25,966	22,832	12,270	6,989	3,820	1,625	0,249
<b>Равновесие PuN—Pu</b>								
$-\lg p_{N_2}$	96,391	25,966	22,832	12,270	6,989	3,820	1,625	0,249
$-\lg p_N$	128,005	36,855	32,948	19,354	12,542	8,447	5,608	3,671
$-\lg p_{PuN}^\circ$	104,250	29,365	26,177	15,221	10,048	6,399	4,104	2,473
$-\lg \Sigma p$	54,565	14,127	12,456	6,732	3,864	2,107	0,830	—0,195
Объемный состав, %:								
Pu	100,0	100,0	100,0	100,0	99,92	98,05	83,92	63,81
N <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,08	1,94	16,03	35,96
N	—	—	—	—	—	—	0,002	0,01
PuN	—	—	—	—	—	0,005	0,05	0,22

Продолжение табл. 23.5

Параметры	Температура, К							
	298	913	1000	1500	2000	2500	3023	3563
<b>Диссоциация PuN</b>								
$-\lg p_{Pu}$	68,407	17,973	15,814	8,478	4,805	2,591	1,045	(—0,017)
$-\lg p_{N_2}$	68,708	18,274	16,115	8,779	5,106	2,892	1,346	(0,284)
$-\lg p_N$	114,164	33,028	29,590	17,609	11,601	7,984	5,469	(3,671)
$-\lg p_{PuN}^\circ$	104,250	29,365	26,177	15,221	10,048	6,399	4,104	(2,473)
$-\lg \Sigma p$	68,231	17,997	15,638	8,302	4,629	2,415	0,869	(—0,193)
$-\lg a_{Pu}$	13,842	3,846	3,358	1,746	0,941	0,464	0,139	—0,017

Из табл. 23.5 следует, что в отличие от нитрида урана UN, который диссоциирует конгруэнтно в интервале 298—1439 К, нитрид плутония PuN конгруэнтно диссоциирует в широком интервале температур 298—3495 К.

Для компонентов газовой фазы при диссоциации PuN получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-913 & \quad 913-3023 & \quad 3023-3563 \\ \lg p_{N_2} & -22\,329/T + 6,182 & -22\,143/T + 5,979 & -21\,183/T + 5,661 \\ \lg p_{Pu} & -22\,329/T + 6,483 & -22\,143/T + 6,280 & -21\,183/T + 5,962 \\ \lg p_{PuN}^\circ & -33\,142/T + 6,983 & -32\,960/T + 6,784 & -32\,772/T + 6,722 \\ \lg \Sigma p & -22\,329/T + 6,659 & -22\,143/T + 6,456 & -21\,183/T + 6,138 \\ \lg a_{Pu} & -4426/T + 1,001 & -4849/T + 1,465 & -31\,12/T + 0,890 \end{aligned}$$

Температура кипения PuN составляет 3450 К, практически совпадает с максимальной температурой конгруэнтного испарения нитрида плутония.

#### 4. СИСТЕМА Np—N

Температура плавления нептуния составляет 910 К [39]. Тепловой эффект сублимации нептуния  $\Delta H_{с,298}^\circ$  по оценке равен 460 кДж/моль. Отсюда по приближенному уравнению (9) [29, гл. III] для давления насыщенного пара нептуния получим:

$$\lg p_{Np}^\circ = -24\,038/T - 0,28 \cdot 10^{-3}T + 6,989. \quad (23.20)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании NpN из компонентов в стандартных состояниях в работе [22] приведено уравнение:

$$\Delta G_f^\circ = -286\,600 + 89,96T \quad (298-2000 \text{ К}). \quad (23.21)$$

По данным [25] —  $\Delta H_{f,298}^\circ = 298,32$  кДж/моль и  $T_{пл} \text{ NpN } 3108 \text{ К}$ ,  $\Sigma p = 10$  атм. По данным [22] температура диссоциации NpN равна 2948 К.

Если принять, что при 2948 К диссоциация NpN теряет конгруэнтность и при этой температуре появляется жидкая фаза нептуния, то для 2948 К получим равенство  $p_{Np}^\circ = 2p_{N_2}$ . Учитывая, что уравнение (23.21) получены для жидкого нептуна и его можно использовать до температуры плавления NpN 3108 К, для константы диссоциации NpN получим (вариант 1):

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-910 & \quad 910-3108 \\ \lg a_{Np}^\circ \cdot p_{N_2} & -29\,343/T + 8,279 & -29\,940/T + 8,934 \end{aligned} \quad (23.22)$$

Для температуры 2948 К  $\lg a_{\text{Np}}^2 \cdot p_{\text{N}_2} = \lg p_{\text{N}_2} = -1,225$ , тогда  $\lg p_{\text{Np}}^{\circ, 2948} = -0,924$ . Для давления насыщенного пара нептуния получим:

$$\begin{array}{l} T, \text{ К} \quad \quad \quad 298-910 \quad \quad \quad 910-3384 \\ \lg p_{\text{Np}}^{\circ} \quad \quad -21\,782/T + 6,941 \quad \quad -21\,156/T + 6,252 \end{array} \quad (23.23)$$

Если давление насыщенного пара нептуния для всего интервала температуры определить по уравнению (23.20), константу до 3108 К — по уравнению (23.22), а при температурах  $>3108$  К с учетом плавления  $\text{NpN} - \Delta G_{\text{пл}} = 39\,000 - 12,55T$ , то для расчета можно использовать уравнение (вариант II):

$$\lg a_{\text{Np}}^2 \cdot p_{\text{N}_2} = -27\,900/T + 8,278. \quad (23.24)$$

Термодинамические константы системы  $\text{Np}-\text{N}$  представлены в табл. 23.6, в которой приведены также параметры равновесия  $\text{NpN}-\text{Np}$ .

ТАБЛИЦА 23.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $\text{Np}-\text{N}$   
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ  $\text{NpN}-\text{Np}$

Параметры	Температура, К								
	298	910	1500	2000	2100	2500	2948	3108	3370

Система  $\text{Np}-\text{N}$

$-\lg p_{\text{Np}}^{\circ}$	66,116	16,996	7,852	4,326	3,822	2,210	0,924	0,555	0,026
$-\lg p_{\text{N}_2}^{\circ}$	73,718	19,681	9,456	5,590	5,046	3,326	1,990	1,615	1,088
$-\lg a_{\text{Np}}^2 \times$									
$\times p_{\text{N}_2}$	90,138	23,966	11,026	6,036	5,323	3,042	1,222	0,699	0,001

Равновесие  $\text{NpN}-\text{Np}$  (вариант I)

$-\lg \Sigma p$	66,116	16,996	7,852	4,318	3,809	2,150	0,747	0,320	-0,288
Объемный состав, %:									
Np	100,0	100,0	99,93	98,09	96,94	87,17	66,51	58,21	48,56
N <sub>2</sub>	—	—	0,07	1,91	3,06	12,83	33,49	41,79	51,44

Равновесие  $\text{NpN}-\text{Np}$  (вариант II)

$-\lg \Sigma p$	73,718	19,681	9,444	5,457	4,862	2,860	1,154	0,649	-0,033
Объемный состав, %:									
Np	100,0	100,0	97,38	73,63	65,43	34,21	14,57	10,82	7,57
N <sub>2</sub>	—	—	2,62	26,37	34,57	65,79	85,43	89,18	92,43

\* Уравнение (23.23). \*\* Уравнение (23.20).

Из табл. 23.6 следует, что конгруэнтное испарение, как принято при оценке температурной зависимости давления насыщенного пара нептуния, следует ожидать до температуры 2948 К, в то время как для варианта II конгруэнтное испарение нитрида нептуния может иметь место только до 2000—2100 К.

В табл. 23.7 приведены результаты расчетов конгруэнтного испарения нитрида нептуния по тем же вариантам расчета термодинамических констант.

ТАБЛИЦА 23.7

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{NpN}$

Параметры	Температура, К						
	298	910	1500	2000	2100	2500	2948

Вариант I

$-\lg p_{\text{Np}}$	74,023	19,219	8,810	4,796	4,222	2,387	(0,293)
$-\lg p_{\text{N}_2}$	74,324	19,520	9,111	5,097	4,523	2,688	(1,224)
$-\lg \Sigma p$	73,847	19,043	8,634	4,620	4,046	2,211	(0,747)
$-\lg a_{\text{Np}}$	7,907	2,223	0,958	0,470	0,400	0,177	(-0,001)

Вариант II

$-\lg p_{\text{Np}}$	79,091	21,009	9,879	5,638	(5,038)	—	—
$-\lg p_{\text{N}_2}$	79,392	21,310	10,180	5,939	(5,339)	—	—
$-\lg \Sigma p$	78,915	20,833	9,703	5,462	(4,862)	—	—
$-\lg a_{\text{Np}}$	5,373	1,328	0,423	0,048	(-0,004)	—	—

Для компонентов газовой фазы при диссоциации  $\text{NpN}$  по варианту I получим:

$T, \text{ К}$	298—910	910—2948
$\lg p_{\text{Np}}$	$-24\,302/T + 7,487$	$-24\,084/T + 7,246$
$\lg p_{\text{N}_2}$	$-24\,302/T + 7,186$	$-24\,084/T + 6,945$
$\lg \Sigma p$	$-24\,302/T + 7,663$	$-24\,084/T + 7,422$
$\lg a_{\text{Np}}$	$-2520/T + 0,547$	$-2928/T + 0,994$

Для компонентов газовой фазы по варианту II согласно табл. 23.7 получим:

$T, \text{ К}$	298—910	910—2100
$\lg p_{\text{Np}}$	$-25\,756/T + 7,294$	$-25\,648/T + 7,175$
$\lg p_{\text{N}_2}$	$-25\,756/T + 6,993$	$-25\,648/T + 6,874$
$\lg \Sigma p$	$-25\,756/T + 7,470$	$-25\,648/T + 7,351$
$\lg a_{\text{Np}}$	$-1794/T + 0,643$	$-2139/T + 1,023$

По варианту II конгруэнтность диссоциации  $\text{NpN}$  может иметь место только до 2090 К. Однако это значительно ниже температуры кипения  $\text{NpN}$ . Суммарное давление газовой фазы при этой температуре составляет  $1,2 \cdot 10^{-5}$  атм. При более высоких температурах сосуществуют две конденсированные фазы  $\text{NpN}-\text{Np}$ .

Суммарное давление газовой фазы над этой системой по варианту II при температурах  $>2090$  К из данных табл. 23.6 можно выразить уравнениями:

$T, \text{ К}$	2100—3108	3108—3370
$\lg \Sigma p$	$-27\,279/T + 8,128$	$-27\,265/T + 8,123$

Температура кипения системы составит 3356 К. При этом основным компонентом газовой фазы является азот.

Оба варианта расчета параметров системы  $\text{Np}-\text{N}$  могут служить лишь для приближенной оценки. Однако вариант II, по-видимому, более вероятен, чем вариант I. В табл. 23.8 приведены некоторые основные параметры нитридов актиноидов.

НЕКОТОРЫЕ ПАРАМЕТРЫ НИТРИДОВ АКТИНОИДОВ

Нитриды	$-\Delta H_f^{298}$ , кДж/моль	$T_{\text{тпл}}$ , К	$\Sigma p$ (атм)	$T_{\text{кип}}$ , К	
				нитрида	элемента
		<i>Конгруэнтное испарение</i>		<i>Кипение</i>	
ThN	376,56	2800	$4,2 \cdot 10^{-5}$	4342	4880
UN	293,6	1439	$1,37 \cdot 10^{-10}$	3256	4470
NpN	(298,3)	(2090)	$(1,2 \cdot 10^{-5})$	(3356)	(4119)
PuN	298,48	3495	1,19	3450	3563

## Глава 24

## НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IV

Прочные нитриды образуют элементы группы IVA: титан, цирконий, гафний. Нитриды образует и кремний — элемент группы IVB. Другие элементы группы IV (германий, олово и свинец) стойких нитридов не образуют. Углерод образует газообразные соединения с азотом, которые рассмотрены ранее (см. гл. 16).

## 1. СИСТЕМА Ti—N

Диаграмма состояния системы Ti—N приведена на рис. 24.1. Температура плавления титана составляет 1944 К, температура кипения 3642 К по данным [28] и 3562 К по данным [39]. При 1156 К титан имеет полиморфное превращение. Для насыщенного пара титана получим уравнения:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-1156 & 1156-1944 & 1944-3642 \\ \lg p_{\text{Ti}}^* & -24\,681/T+7,595 & -24\,004/T+7,009 & -22\,257/T+6,111 \end{aligned}$$

Изменение энергии Гиббса при образовании нитрида TiN из компонентов в стандартных состояниях по данным [26] определяется выражением:

$$\text{Ti} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{TiN}; \Delta G_T^\circ = -336\,910 + 93,26T \quad (298-1944 \text{ К}). \quad (24.1)$$

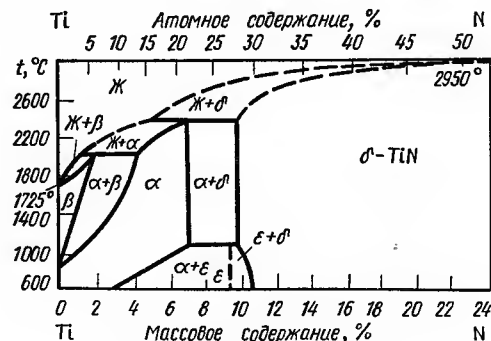


Рис. 24.1 Диаграмма состояния Ti—N

По данным [15] получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-1155 & 1155-1944 & 1944-3000 \\ \Delta G_T^\circ(\text{TiN}) & -335\,840 + & -336\,400 + & -348\,950 + 100,00T \\ & +93,35T & +93,81T & \\ \lg a_{\text{Ti}}^2 \cdot p_{\text{N}_2} & -35\,082/T + & -35\,140/T + & -36\,451/T + 10,446 \quad (24.2) \\ & +9,751 & +9,799 & \end{aligned}$$

Температура плавления TiN составляет 3223 К. Для температур 1944—3223 К и выше можно вывести соответствующие уравнения, используя уравнение (24.1), а также

$$\Delta G_{\text{пл}}(\text{Ti}) = 15\,480 - 7,95T \quad [26]; \quad (24.3)$$

$$\Delta G_{\text{пл}}(\text{TiN}) = 51\,240 - 15,90T. \quad (24.4)$$

По уравнениям (24.2), (24.3) и (24.4) получим:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-1944 & 1944-3223 & \geq 3223 \\ \Delta G_T^\circ & \text{Уравнение} & -351\,790 + & -300\,550 + 85,31T \\ & (24.1) & +101,21T & (24.5) \\ \lg a_{\text{Ti}}^2 \cdot p_{\text{N}_2} & -35131/T + & -36\,748/T + & -31\,396/T + \\ & +9,742 & +10,573 & +8,912 \end{aligned}$$

Уравнения, полученные этим способом, удовлетворительно согласуются с данными [15].

Газообразные молекулы TiN имеют энергию атомизации  $D_0 = 473 \pm 33$  кДж/моль. Для константы атомизации по уравнению (1.36) получим:

$$\lg K_{\text{TiN}}^\circ = -(25306 \pm 1750)/T + 5,87 \pm 0,075. \quad (24.6)$$

Термодинамические константы системы Ti—N и параметры газовой фазы над системой TiN—Ti и при диссоциации TiN приведены в табл. 24.1.

Для суммарного давления газовой фазы в условиях равновесия системы TiN—Ti по табл. 24.1 получим:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-1944 & 1944-3223 & 3223-3523 \\ \lg \Sigma p & -24\,597/T + 7,315 & -23\,651/T + 6,828 & -27\,288/T + 7,957 \end{aligned}$$

Температура кипения системы TiN—Ti 3430 К. Конгруэнтность диссоциации TiN теряется в интервале температур 2500—3223 К. Для компонентов газовой фазы при конгруэнтной диссоциации TiN получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} T, \text{ К} & \quad 298-1944 & 1944-3042 \\ \lg p_{\text{Ti}} & -28108/T + 8,224 & -27085/T + 7,698 \\ \lg p_{\text{N}_2} & -28108/T + 7,923 & -27085/T + 7,397 \\ \lg \Sigma p & -28108/T + 8,400 & -27085/T + 7,874 \\ \lg p_{\text{TiN}} & -41\,649/T + 9,661 & -40\,895/T + 9,272 \\ \lg a_{\text{Ti}} & -3511/T + 0,909 & -4830/T + 1,588 \end{aligned}$$

Максимальная температура, при которой диссоциация нитрида титана является конгруэнтной, составляет 3042 К. Давление газовой фазы при этом равно  $9,34 \cdot 10^{-2}$  атм.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $Ti-N$  И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
НАД СИСТЕМОЙ  $TiN-Ti$  И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $TiN$

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1155	1500	1873	1944	2000	2500
<i>Система <math>Ti-N</math></i>								
$-lg p_{Ti}^*$	75,184	17,054	13,755	8,974	5,807	5,338	5,018	2,747
$-lg a_{Ti}^* \cdot p_{N_2}$	108,088	25,389	20,674	13,679	9,015	8,330	7,801	4,126
$-lg a_{Ti}^* \cdot p_{N_2}^*$	107,915	25,331	20,624	13,628	8,962	8,291	7,780	4,134
$-lg K_{N_2}$	159,620	43,064	36,363	26,439	19,789	18,815	18,096	13,075
$-lg K_{TiN}$	79,007	19,436	16,040	11,001	7,641	7,147	6,783	4,252
<i>Равновесие <math>TiN-Ti</math></i>								
$-lg p_{N_2}$	108,088	25,389	20,674	13,679	9,025	8,330	7,801	4,126
$-lg p_N$	133,854	34,227	26,519	20,059	14,402	13,573	12,949	8,601
$-lg p_{TiN}^*$	130,031	31,845	24,234	18,032	12,568	11,764	11,184	7,096
$-lg \Sigma p$	75,184	17,054	13,755	8,974	5,807	5,338	5,017	2,729
Объемный состав, %:								
$Ti$	100,0	100,0	100,0	100,0	99,94	99,9	99,84	95,99
$N_2$	—	—	—	0,002	0,06	0,10	0,16	4,01
$N$	—	—	—	—	—	—	—	0,004
$TiN$	—	—	—	—	—	—	—	—
$-lg p_{Ti}$	86,052	19,732	15,961	10,442	6,776	6,235	5,845	3,106
$-lg p_{N_2}$	86,353	20,033	16,262	10,743	7,077	6,536	6,146	3,407
								(0,706)
								(1,007)

Продолжение табл. 24.1

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1155	1500	1873	1944	2000	2500
$-lg p_N$	122,987	34,227	28,519	20,059	14,402	13,573	12,949	8,601
$-lg p_{TiN}^*$	130,031	31,845	26,234	18,032	12,568	11,764	11,184	7,096
$-lg \Sigma p$	85,876	19,556	15,785	10,266	6,600	6,059	5,669	2,930
$-lg a_{Ti}$	10,868	2,678	2,206	1,468	0,969	0,897	0,827	0,359
* По данным [26].								
** По данным [15].								
								(4,692)
								3,416
								0,530
								—0,089

## 2. СИСТЕМА Zr—N

Температура плавления циркония составляет 2125 К, температура кипения 4630 К по данным [28] и 4682 К по данным [39]. Полиморфное превращение имеет место при 1143 К. Диаграмма состояния системы Zr—N приведена на рис. 24.2 [27, с. 409].

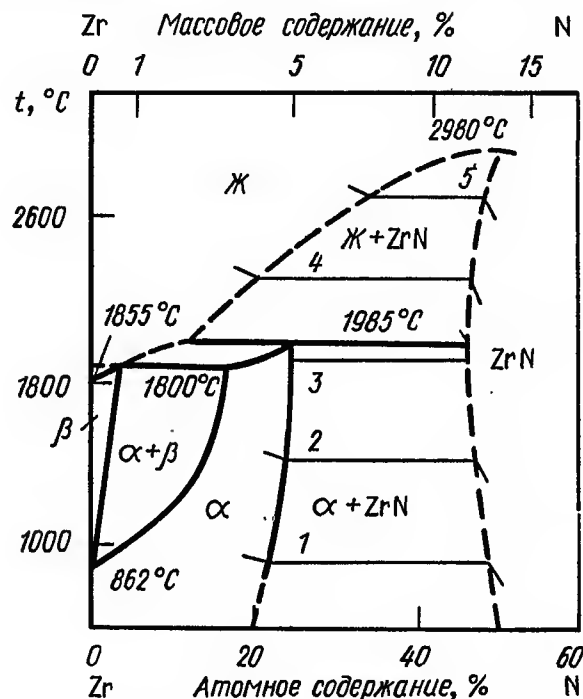


Рис. 24.2. Диаграмма состояния Zr—N с изобарами  $N_2$ , атм;  
1 —  $10^{-22,9}$ ; 2 —  $10^{-12,9}$ ; 3 —  $10^{-7,9}$ ; 4 —  $10^{-4,88}$ ; 5 —  $10^{-2,88}$

Для изменения энергии Гиббса при образовании ZrN из компонентов в стандартных состояниях и константы реакции в работе [15] получено:

$T, K$	298—1143	1143—2123	2123—3000
$\Delta G^\circ$	$-364410 +$ $+92,59T$	$-363510 +$ $+91,80T$	$-373170 + 96,36T$
$\lg a_{Zr} \cdot p_{N_2}$	$-38066/T +$ $+9,672$	$-37972/T + 9,589$	$-38982/T + 10,066$ (24.7)

Для давления насыщенного пара циркония по данным [28] получено:

$T, K$	298—1140	1140—2123	2123—4000
$\lg p_{Zr}$	$-31289/T +$ $+7,382$	$-30864/T +$ $+7,009$	$-29591/T +$ $+6,413$ (24.8)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Zr—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ ZrN—Zr  
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ZrN

ТАБЛИЦА 24.2

Параметры	Температура, К									
	298	1000	1140	1500	1873	2123	2300	3000	3253	4000
<b>Система Zr—N</b>										
$-\lg p_{Zr}$	97,562	23,891	20,064	13,558	9,469	7,460	6,440	3,426	2,663	0,985
$-\lg a_{Zr} \cdot p_{N_2}$	118,002	28,394	23,719	15,726	10,684	8,210	6,883	2,928	1,917	0,063
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	36,932	26,439	19,789	16,529	14,823	9,719	8,410	5,508
$-\lg K'_{ZrN}$	94,201	23,828	20,157	13,863	9,894	7,948	6,931	3,898	3,123	1,407
<b>Равновесие ZrN—Zr</b>										
$-\lg p_{N_2}$	118,002	28,394	23,719	15,726	10,684	8,210	6,883	2,928	1,917	0,063
$-\lg p_{Zr}$	138,811	35,729	30,326	21,083	15,237	12,370	10,853	6,324	5,164	2,786
$-\lg p_{ZrN}$	142,172	35,772	30,233	20,778	14,812	11,882	10,367	5,852	4,704	2,364
$-\lg \Sigma p$	97,562	23,891	20,064	13,555	9,443	7,389	6,310	2,808	1,844	0,011
<b>Объемный состав, %:</b>										
Zr	100,0	99,98	99,33	99,33	94,26	84,90	73,26	24,08	15,19	10,62
$N_2$	—	—	0,02	0,67	5,74	15,10	26,73	75,80	84,62	88,76
N	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,05	0,17
ZrN	—	—	—	—	—	0,003	0,01	0,09	0,14	0,45
<b>Диссоциация ZrN</b>										
$-\lg p_{Zr}$	102,942	25,278	21,182	14,180	9,774	7,610	6,491	—	—	—
$-\lg p_{N_2}$	103,243	25,579	21,483	14,481	10,075	7,911	6,792	—	—	—
$-\lg p_{ZrN}$	131,431	34,322	29,208	20,460	14,932	12,220	10,808	—	—	—
$-\lg p_{ZrN}$	142,172	35,772	30,233	20,778	14,812	11,882	10,367	—	—	—
$-\lg \Sigma p$	102,766	25,102	21,006	14,004	9,598	7,434	6,315	—	—	—
$-\lg a_{Zr}$	5,380	1,407	1,118	0,622	0,305	0,150	0,046	—	—	—

Для высокотемпературного интервала, учитывая при 3253 К  $\Delta G_{\text{м}}(\text{ZrN}) = 63970 - 19,667T$ , получим:

$$\text{Zr}_{\text{ж}} + 1/2\text{N}_2 = \text{ZrN}_{\text{ж}}; \Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -309200 + 76,707T (\geq 3253 \text{ К});$$

$$\lg a_{\text{Zr}}^2 \cdot p_{\text{N}_2} = -32300/T + 8,012. \quad (24.9)$$

Энергия диссоциации молекул  $\text{ZrN}$  равна  $D_0 = 560 \pm 25$  кДж/моль. Отсюда для константы атомизации  $\text{ZrN}_{\text{г}}$  получим:

$$\lg K'_{\text{ZrN}} = -(29895 \pm 1300)/T + 6,067 \pm 0,056. \quad (24.10)$$

Термодинамические константы системы  $\text{Zr}-\text{N}$  и параметры газовой фазы над системой  $\text{ZrN}-\text{Zr}$  и при диссоциации  $\text{ZrN}$  приведены в табл. 24.2

Для суммарного давления газовой фазы над системой  $\text{ZrN}-\text{Zr}$  получим следующие уравнения:

T, К	298—2123	2123—3253	3253—4000
$\lg \Sigma p$	$-31254/T + 7,263$	$-34752/T + 8,716$	$-31929/T + 7,971$

(24.11)

Температура кипения системы  $\text{ZrN}-\text{Zr}$  составляет 4000 К.

Активность циркония при конгруэнтной диссоциации  $\text{ZrN}$ , как видно из табл. 24.2, достигает 1 при температурах  $>2300$  К. Для параметров газовой фазы при диссоциации  $\text{ZrN}$  получим следующие уравнения:

T, К	298—2123	2123—2300
$\lg p_{\text{Zr}}$	$-33042/T + 7,881$	$-32872/T + 7,801$
$\lg p_{\text{N}_2}$	$-33042/T + 7,580$	$-32872/T + 7,500$
$\lg \Sigma p$	$-33042/T + 8,057$	$-32872/T + 7,977$
$\lg p_{\text{ZrN}}$	$-45158/T + 9,289$	$-44500/T + 8,98$
$\lg a_{\text{Zr}}$	$-1813/T + 0,700$	$-3055/T + 1,282$

(24.12)

Активность циркония в продуктах диссоциации по уравнению (24.12) равна 1 при 2382 К. Следовательно, выше указанной температуры диссоциация происходит с выделением конденсированной фазы жидкого циркония. Не исключено, что эта температура совпадает с температурой перитектики  $\text{ZrN}$ —раствор азота в цирконии, равной 2258 К. Суммарное давление газовой фазы при этом остается очень низким. При 2382 К  $\Sigma p = 1,5 \cdot 10^{-6}$  атм.

### 3. СИСТЕМА $\text{Hf}-\text{N}$

Температура плавления гафния составляет 2506 К, температура кипения 4973 К [28]. В кристаллическом состоянии гафний имеет полиморфное превращение при 2016 К. Для давления насыщенного пара гафния получим следующие уравнения [28]:

T, К	298—2016	2016—2506	2506—4000
$\lg p_{\text{Hf}}$	$-32 393/T + 7,093$	$-31 973/T + 6,886$	$-29 837/T + 6,034$

(24.13)

Диаграмма состояния системы  $\text{HfN}$  приведена на рис. 24.3 [27]. Нитрид  $\text{HfN}$ , как видно на рис. 24.3, имеет область гомогенности.

Температура плавления  $\text{HfN}$  3660 К. Для изменения энергии Гиббса при образовании  $\text{HfN}$  из компонентов в стандартных состояниях в работе [16] получены выражения:

T, К	298—2506	2506—3660	3660—4000
$\Delta G_{\text{г}}^{\circ}$	$-367 730 + 91,67T$	$-382 000 + 97,37T$	$-346 770 + 87,74T$
$\lg a_{\text{Hf}}^2 \cdot p_{\text{N}_2}$	$-38 413/T + 9,576$	$-39 900/T + 10,171$	$-36 224/T + 9,165$

(24.14)

По другим справочным данным, например [27],  $\Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -369 030 + 84,94T$  без указания интервала температур. На диаграмме состояния системы  $\text{Hf}-\text{N}$  показаны изобары давлений азота. Оценка  $\Delta G_{\text{г}}^{\circ}(\text{HfN})$  по этим данным дает:  $\Delta G_{\text{г}}^{\circ} = -353 100 + 81,30T$  (2273—3273 К). Для расчетов приняты данные [16].

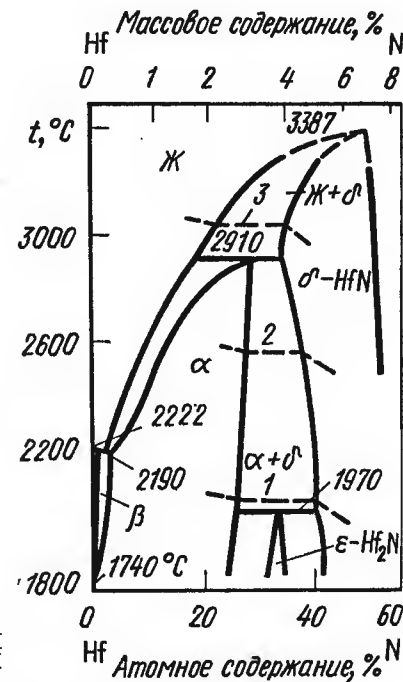


Рис. 24.3. Диаграмма состояния  $\text{Hf}-\text{N}$  с изобарами  $\text{N}_2$ , атм: 1 —  $10^{-7,88}$ ; 2 —  $10^{-100-1,88}$ ; 3 —  $10^{-2,88}$ .

Энергия диссоциации молекул  $\text{HfN}$  по данным [21] равна  $D_0 = 590 \pm 40$  кДж/моль.

Для константы атомизации молекул  $\text{HfN}$  получим:

$$\lg K'_{\text{HfN}} = -(31 425 \pm 2200)/T + 6,133 \pm 0,094. \quad (24.15)$$

Термодинамические константы системы  $\text{Hf}-\text{N}$  и параметры газовой фазы над системой  $\text{HfN}-\text{Hf}$  и при диссоциации  $\text{HfN}$  приведены в табл. 24.3.

Для суммарного давления газовой фазы над системой  $\text{HfN}-\text{Hf}$  получим:

T, К	298—2506	2506—3660	3660—3952
$\lg \Sigma p$	$-32 509/T + 7,483$	$-37 917/T + 9,647$	$-36 062/T + 9,140$

Температура кипения системы  $\text{HfN}-\text{Hf}$  составляет 3945 К. Согласно



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $\text{Hf}-\text{N}$   
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ  $\text{HfN}-\text{Hf}$   
И ПРИ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{HfN}$

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1500	2016	2153	2500	3000	3660
<b>Система <math>\text{Hf}-\text{N}</math></b>								
$-\lg p_{\text{Hf}}^{\circ}$	101,551	25,170	14,500	8,943	7,964	5,903	3,912	2,118
$-\lg a_{\text{Hf}}^{\circ} \cdot p_{\text{N}_2}$	119,263	28,685	16,033	9,478	8,265	5,752	3,130	0,732
$-\lg K_{\text{N}_2}^{\circ}$	159,620	43,064	26,439	17,897	16,310	13,075	9,719	6,682
$-\lg K_{\text{HfN}}^{\circ}$	99,267	25,292	14,817	9,455	8,463	6,437	4,342	2,453
<b>Равновесие <math>\text{HfN}-\text{Hf}</math></b>								
$-\lg p_{\text{N}_2}$	119,263	28,685	16,033	9,478	8,265	5,752	3,130	0,732
$-\lg p_{\text{N}}$	139,442	35,875	21,236	13,688	12,288	9,414	6,425	3,707
$-\lg p_{\text{HfN}}$	141,726	35,753	20,919	13,176	11,789	8,880	5,995	3,342
$-\lg \Sigma p$	101,551	25,170	14,487	8,832	7,788	5,520	3,063	0,713
<b>Объемный состав, %:</b>								
$\text{Hf}$	100,0	100,0	97,15	77,42	66,66	41,37	14,15	3,94
$\text{N}_2$	—	—	2,85	22,58	33,33	58,58	85,69	95,74
$\text{N}$	—	—	—	—	—	0,01	0,04	0,10
$\text{HfN}$	—	—	—	—	0,01	0,04	0,12	0,22
<b>Диссоциация <math>\text{HfN}</math></b>								
$-\lg p_{\text{Hf}}$	107,355	26,241	14,911	9,021	7,964	—	—	—
$-\lg p_{\text{N}_2}$	107,656	26,542	15,212	9,322	8,265	—	—	—
$-\lg p_{\text{N}}$	133,638	34,303	20,826	13,610	12,288	—	—	—
$-\lg p_{\text{HfN}}$	141,726	35,753	20,919	13,098	11,789	—	—	—
$-\lg \Sigma p$	107,179	26,065	14,735	8,845	7,788	—	—	—
$-\lg a_{\text{Hf}}$	5,804	1,071	0,411	0,078	0,000	—	—	—

расчетам конгруэнтная диссоциация  $\text{HfN}$  имеет место до 2153 К. Не исключено, что в действительности свойством конгруэнтности обладает фаза  $\epsilon\text{-Hf}_2\text{N}$ , для которой термодинамические константы не установлены и температура сохранения конгруэнтности  $\epsilon\text{-Hf}_2\text{N}$  может быть на 100—200 К выше.

Расчеты диссоциации  $\text{HfN}$  проведены без учета вероятности образования  $\epsilon\text{-Hf}_2\text{N}$ . Параметры газовой фазы в интервале 298—2153 К при этом получены:  $\lg p_{\text{Hf}}^{\circ} = -34\,397/T + 8,012$ ;  $\lg p_{\text{N}_2}^{\circ} = -34\,397/T + 7,711$ ;  $\lg p_{\text{HfN}}^{\circ} = -44\,968/T + 9,097$ ;  $\lg \Sigma p^{\circ} = -34\,397/T + 8,188$ . Активность гафния в продуктах диссоциации:  $\lg a_{\text{Hf}}^{\circ} = -2009/T + 0,933$ .

В табл. 24.4 приведены некоторые параметры нитридов этой группы.

ТАБЛИЦА 24.4

НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IVA			
Нитриды	Конгруэнтное испарение		$T_{\text{кип}}, \text{К}$
	$T_{\text{max}}, \text{К}$	$\Sigma p, \text{атм}$	
TiN	3042	$9,34 \cdot 10^{-2}$	3430
ZrN	2382	$1,5 \cdot 10^{-6}$	4000
HfN	2153	$1,63 \cdot 10^{-8}$	3945

4. СИСТЕМА  $\text{Si}-\text{N}$ 

Температура плавления кремния составляет 1690 К по данным [28] и 1685 К по данным [39], температура кипения по данным [39] 3540 К. Паровая фаза кремния является сложной, наряду с атомами содержит молекулы кремния  $\text{Si}_2$ ,  $\text{Si}_3$  и  $\text{Si}_4$ . В конденсированном состоянии кремний с азотом образует нитрид  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а в газообразном состоянии образуется нитрид  $\text{SiN}$ . Диаграмма состояния системы  $\text{Si}-\text{N}$  приведена на рис. 24.4.

Для насыщенных паров кремния, константы атомизации молекул  $\text{SiN}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (конд) по данным [28] получены следующие уравнения:

$$\begin{aligned}
 T, \text{К} & \quad 298-1690 & \quad 1690-2200 \\
 \lg p_{\text{Si}}^{\circ} & \quad -23\,460/T + 7,636 & \quad -20\,383/T + 5,815 \\
 \lg p_{\text{Si}_2}^{\circ} & \quad -29\,324/T + 9,547 & \quad -23\,402/T + 6,043 \\
 \lg p_{\text{Si}_3}^{\circ} & \quad -33\,195/T + 10,488 & \quad -24\,298/T + 5,224 \\
 \lg \Sigma p_{\text{Si}}^{\circ} & \quad -23\,459/T + 7,660 & \quad -20\,632/T + 5,987 \\
 \lg K_{\text{SiN}}^{\circ} & \quad -27\,259/T + 5,956 & \quad -27\,644/T + 6,185 \\
 \lg p_{\text{Si}}^{\circ} \cdot p_{\text{N}}^{\circ} & \quad -210\,748/T + 55,944 & \quad -209\,717/T + 55,334 \\
 \lg K_{\text{N}_2}^{\circ} & \quad -49\,571/T + 6,641 & \quad -50\,119/T + 6,966
 \end{aligned}$$

Константу образования  $\text{Si}_3\text{N}_4$  из измененные энергии Гиббса при образовании нитрида  $\text{Si}_3\text{N}_4$  из компонентов в стандартных состояниях вычисляем из приведенных выше данных по уравнениям:

$$K_{\text{Si}_3\text{N}_4} = a_{\text{Si}}^3 p_{\text{N}_2}^2 = p_{\text{Si}}^3 p_{\text{N}}^4 / p_{\text{Si}_3\text{N}_4}^{\circ} K_{\text{N}_2}^2;$$

$$\Delta G_{T(\text{Si}_3\text{N}_4)}^{\circ} = RT \ln p_{\text{Si}}^3 p_{\text{N}}^4 - 3RT \ln p_{\text{Si}_3\text{N}_4}^{\circ} - 2RT \ln K_{\text{N}_2}^{\circ}.$$

В расчетах на 1 моль азота, т. е. для реакции  $3/4 \text{Si} + 1/2 \text{N}_2 = 1/4 \text{Si}_3\text{N}_4$ , получим:

$$\Delta G_T^{\circ} = -197\,330 + 94,56T \quad (298-1690 \text{ К});$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -231\,330 + 114,68T \quad (1690-2200 \text{ К}).$$

По данным [27] для этой реакции получим:

$$\Delta G_T^\circ = -181\,125 + 78,66T \quad (298-1685 \text{ K});$$

$$\Delta G_T^\circ = -218\,614 + 101,25T \quad (1685-1973 \text{ K}).$$

По данным [15]:

$$\Delta G_T^\circ = -182\,817 + 79,89T \quad (298-1686 \text{ K});$$

$$\Delta G_T^\circ = -219\,675 + 101,75T \quad (1686-2200 \text{ K}).$$

По данным [26]:

$$\Delta G_T^\circ = -180\,960 + 78,74T \quad (298-1689 \text{ K});$$

$$\Delta G_T^\circ = -218\,614 + 101,25T \quad (1689-1973 \text{ K}).$$

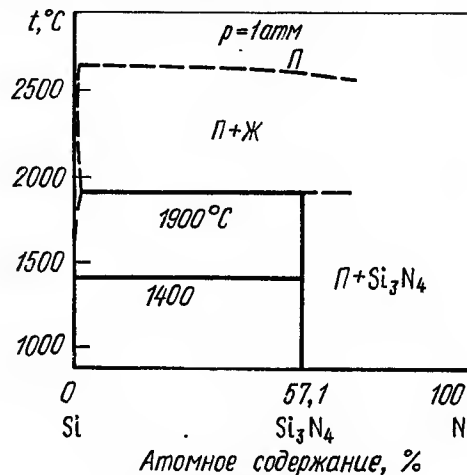


Рис. 24.4. Диаграмма состояния Si—N

Термодинамические константы системы Si—N приведены в табл. 24.5.

Энергии Гиббса, по данным разных авторов, приведенные выше, несколько лучше согласуются между собой, чем рассчитанные по данным [28] (по константным атомизации). Однако различия не столь существенны.

Давления насыщенного пара кремния во всем интервале температур существенно ниже давлений азота. Для обеспечения конгруэнтной диссоциации нитрида кремния необходимо, чтобы в газовой фазе обеспечивалось соотношение  $\Sigma p_{\text{Si}} \geq 0,75 \Sigma p_{\text{N}}$  или  $\Sigma p_{\text{Si}}^\circ \geq 0,25 p_{\text{SiN}} \geq 1,5 p_{\text{N}_2} + 0,75 p_{\text{N}}$ . Учитывая далее, что  $p_{\text{SiN}} < p_{\text{Si}}^\circ$ , а  $p_{\text{N}} < p_{\text{N}_2}$ , условием конгруэнтности диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$  будет  $\Sigma p_{\text{Si}} \geq 1,5 p_{\text{N}_2}$ . Как видно из табл. 24.5, это условие не соблюдается и диссоциация нитрида кремния обеспечивает давление насыщенного пара кремния.

Согласно приведенным в табл. 24.5 данным,  $p_{\text{N}_2} = 1$  атм, если учитывать данные [28] (при 2017 К) и [15, 26, 27] при 2159 К. Концентрация паров кремния в газовой фазе при температуре кипения составляет  $\sim 0,03\%$ , а молекул  $\text{SiN} < 0,03\%$ . Единственным продуктом диссоциации нитрида кремния является молекулярный азот:

$$\lg p_{\text{N}_2} = -18\,903/T + 8,225 \quad (298-1690 \text{ K});$$

$$\lg p_{\text{N}_2} = -22\,837/T + 10,577 \quad (1690-2200 \text{ K}).$$

ТАБЛИЦА 24.5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Si—N

Параметры	Температура, К						Библиографический источник
	298	1000	1500	1690	2000	2169	
$-\lg p_{\text{Si}}^\circ$	71,051	15,757	7,984	6,246	4,367	3,626	[28]
$-\lg K_{\text{Si}_2}$	53,297	11,865	6,003	4,688	3,081	2,436	[28]
$-\lg K_{\text{Si}_3}$	112,304	24,782	12,372	9,584	6,180	4,817	[28]
$-\lg p_{\text{Si}_2}^\circ$	88,805	19,649	9,965	7,804	5,653	4,816	[28]
$-\lg p_{\text{Si}_3}^\circ$	100,849	22,489	11,582	9,154	6,921	6,061	[28]
$-\lg \Sigma p_{\text{Si}}^\circ$	71,051	15,757	7,975	6,221	4,321	3,569	[28]
$-\lg p_{\text{Si}}^\circ \cdot p_{\text{N}}^\circ$	650,909	154,783	84,522	69,759	49,509	42,068	[28]
$-\lg K_{\text{N}_2}$	159,620	43,064	26,439	22,676	18,096	16,245	[28]
$-\lg a_{\text{Si}}^\circ \cdot p_{\text{N}_2}$	59,258	10,691	3,846	2,335	0,108	-0,650	[28]
$-\Delta G_T^\circ(\text{Si}_3\text{N}_4)$	676 530	409 380	220 900	151 100	8270	-53 740	[28]
$-\Delta G_T^\circ(\text{Si}_2\text{N}_2)$	630 020	409 200	251 900	192 100	64 430	~0	[27]
$-\Delta G_T^\circ(\text{Si}_3\text{N}_4)$	636 000	411 700	251 900	190 840	64 660	~0	[15]
$-\lg a_{\text{Si}_2}^\circ \cdot p_{\text{N}_2}^\circ$	55,446	10,719	4,386	2,959	0,843	0	[15, 27]
$-\lg K_{\text{SiN}}$	85,477	21,396	12,239	10,173	7,639	6,619	Расчетные данные
$-\lg p_{\text{SiN}}$	93,107	21,253	11,158	8,891	6,198	5,130	То же

\* Среднее по данным [15, 27].



Параметры	Температура, К									
	298	1000	1500	1873	2220	2323	2500	3000		
Объемный состав, %:										
N <sub>2</sub>	—	29,09	75,38	89,05	92,96	95,07	95,96	97,08		
V	100,0	70,91	24,62	10,95	7,04	4,93	4,06	2,90		
VN	—	—	—	—	—	—	0,004	0,02		
{V/N}	8,13 · 10 <sup>5</sup>	1,219	0,163	0,061	0,038	0,026	0,021	0,015		

\* Оценочные данные.

$$\Delta G_T^\circ = -255\,700 + 85,81T \quad (\geq 2323\text{ K}),$$

(25.7)

откуда  $p_{N_2} = 1$  атм при 2980 К.

Эти данные не позволяют однозначно решить вопрос о процессе диссоциации нитридов ванадия. Учитывая данные для нитрида  $V_{2,15}N$ , диссоциацию можно рассматривать как двухступенчатый процесс: 1) диссоциация VN до  $V_{2,15}N$ ; 2) диссоциация  $V_{2,15}N$  до V в конденсированном состоянии. Конгруэнтного характера диссоциация нитридов ванадия не имеет, так как давление насыщенного пара ванадия остается более низкой величиной, чем давление азота.

Принимаем  $\Delta G_{T(VN)}^\circ$  по данным [26] для реакции  $3,74VN = 1,74V_{2,15}N + N_2$ , получим:

$$\Delta G_T^\circ = 311\,700 - 140,83T \quad (298 - 2220\text{ K}); \lg p_{N_2} = -16\,280/T + 7,356. \quad (25.8)$$

Температура разложения VN по уравнению (25.8) равна 2213 К, что совпадает с температурой плавления ванадия. Для диссоциации  $V_{2,15}N$  по уравнениям (25.5) — (25.7) получим:

T, K	298—2220	2220—2323	$\geq 2323$
$\Delta G_T^\circ$	564 420— 192,46T	663,880— 237,26T	511 400—171,62T
$\lg a_V^{4,3} \cdot p_{N_2}$	-29 480/T + +10,052	-34 675/T + +12,392	-26 710/T + 8,964

(25.9)

Энергия атомизации молекул VN в работе [21] оценена величиной  $D_0 = 481 \pm 60$  кДж/моль. Для константы атомизации получим:  $\lg K'_{VN} = -(25\,743 \pm 3280)/T + 5,89 \pm 0,14$ .

Термодинамические константы системы V—N приведены в табл. 25.1.

Над системой VN— $V_{2,15}N$  газовая фаза содержит только молекулярный азот,  $p_{N_2}$  характеризуется уравнением (25.8) — газовая фаза над системой  $V_{2,15}N$ —V имеет переменный состав. Отношение {V/N} в газовой фазе в интервале 298—1000 К выразим уравнением:

$$\lg \{V/N\} = 2474/T - 2,388. \quad (25.10)$$

Конгруэнтная диссоциация  $V_{2,15}N$  согласно стехиометрии этого нитрида возможна при  $\lg \{V/N\} = 0,332$ . Отсюда максимальная температура конгруэнтной диссоциации нитрида  $V_{2,15}N$  равна 910 К. Давление газовой фазы при 910 К  $\lg p_V^\circ = -21,827$  и  $\lg p_{N_2} = -22,460$ .

При температурах  $> 910$  К диссоциация  $V_{2,15}N$  теряет конгруэнтность; для суммарного давления газовой фазы над системой  $V_{2,15}N$ —V получим:

T, K	910—2220	2220—2323	2323—3000
$\lg \Sigma p$	-28 563/T + 9,671	-34 147/T + 12,186	-26 630/T + 8,951

(25.11)

Температура кипения системы по уравнению (25.11) равна 2975 К. Концентрация ванадия в паровой фазе при этой температуре составляет ~3,5%;  $p_{N_2} = 1$  атм при 2970 К по уравнению (25.9), если предположить, что VN диссоциирует до V<sub>ж</sub>. Система V—N требует дальнейших исследований.

## 2. СИСТЕМА Nb—N

По данным [27] температура плавления ниобия составляет 2750 К, температура кипения 5136 К, по данным [39] 2740 и 5017 К соответственно. Для давлений насыщенного пара ниобия получено:

$T, K$	298—1000	1000—2750	2750—3000
$\lg p_{Nb}^0$	$-37\,808/T + 7,950$	$-37\,649/T + 7,791$	$-35\,373/T + 6,963$
			(25.12)

Диаграмма состояния системы Nb—N приведена на рис. 25.1. На рис. 25.2 приведены изотермы в системе Nb—N.

Как следует из рис. 25.1, ниобий образует несколько нитридов: NbN, Nb<sub>2</sub>N при  $x=2\div 3$ . Наиболее термодинамически прочным из них является Nb<sub>3</sub>N. Кроме того, между Nb<sub>2</sub>N и NbN образуется  $\gamma$ -фаза с областью гомогенности 43—45% (ат.) Nb.

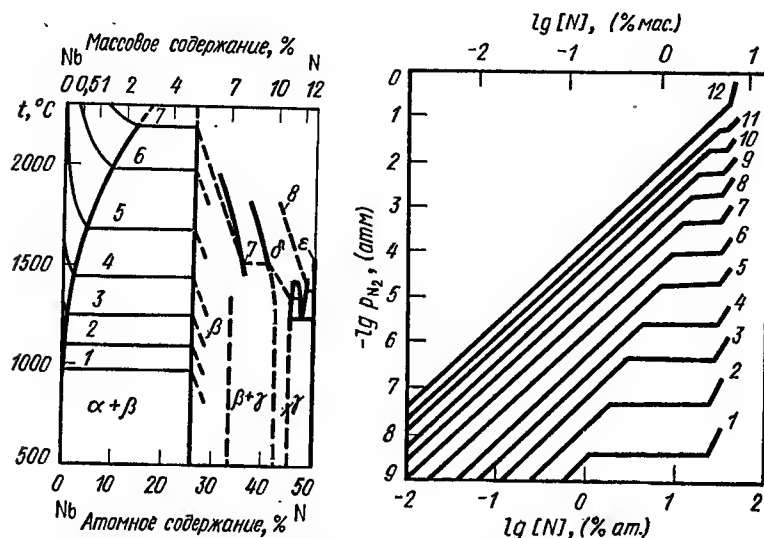


Рис. 25.1. Диаграмма состояния Nb—N с изобарами  $N_2$ , атм: 1— $10^{-12,0}$ ; 2— $10^{-10,9}$ ; 3— $10^{-9,9}$ ; 4— $10^{-8,9}$ ; 5— $10^{-7,88}$ ; 6— $10^{-6,88}$ ; 7— $10^{-5,88}$ ; 8—1

Рис. 25.2. Изотермы в системе Nb—N: 1—1573; 2—1673; 3—1773; 4—1873; 5—1973; 6—2073; 7—2173; 8—2273; 9—2373; 10—2473; 11—2573; 12—2673 К

Химическое соединение Nb<sub>2</sub>N на левой границе области гомогенности имеет состав Nb<sub>3</sub>N, а на правой границе Nb<sub>2</sub>N. Используя изобары в области Nb—Nb<sub>3</sub>N с учетом того, что активности ниобия в растворах с азотом равны молярным концентрациям ниобия, для константы нитрида Nb<sub>3</sub>N получим при 1243—2463 К:

$$\lg a_{Nb}^6 \cdot p_{N_2} = -26\,500/T + 8,455; \Delta G_f^\circ = -253\,700 + 80,94T. \quad (25.13)$$

В условиях равновесия Nb<sub>2</sub>N и NbN на правой границе области гомогенности фазы Nb<sub>2</sub>N, принимая, что в области гомогенности этой фазы сохраняется постоянство  $a_{Nb}^2 \cdot p_{N_2} = K$  и учитывая две точки  $p_{N_2}$  для мононитрида, получим 873—1800 К

$$\lg a_{Nb}^2 \cdot p_{N_2} = -22\,573/T + 8,465; \Delta G_f^\circ = -216\,090 + 81,04T. \quad (25.14)$$

При этом сделано упрощение: не учтена промежуточная  $\gamma$ -фаза.

Значения  $\Delta G_f^\circ$  для Nb<sub>2</sub>N и NbN по данным разных авторов различаются: для Nb<sub>2</sub>N  $\Delta G_f^\circ = -272\,380 + 92,88T$  (1773—2473 К) [27],

$$\Delta G_f^\circ = -251\,040 + 83,26T \quad (298—2673 \text{ К}) \quad [26], \Delta H_f^\circ = -255,64 \pm 4,2 \text{ кДж/моль} \quad [15]; \text{ для NbN } \Delta G_f^\circ = -230\,120 + 77,82T \quad (298—2323 \text{ К}) \quad [26], \Delta G_f^\circ = -237\,300 + 94,27T \quad (298—600 \text{ К}) \quad [15].$$

Рассчитанные выше уравнения имеют параметры в пределах точности этих уравнений. Однако для полного соответствия рис. 25.1 необходимо выявить параметры  $\gamma$ -фазы. Для равновесия  $4NbN = 2Nb_2N + N_2$  получим:

$$\Delta G_f^\circ = 356\,730 - 161,92T; \lg p_{N_2} = -18\,632/T + 8,457. \quad (25.15)$$

Температура плавления Nb<sub>2</sub>N составляет 2673 [22, 26], что практически совпадает с температурой плавления ниобия. Температура плавления NbN составляет 2323 К [26], что близко к температуре разложения NbN до Nb<sub>2</sub>N. Для температур жидкого Nb<sub>3</sub>N учитываем:

$$\Delta G_{пл} = 4\Delta G_{пл}(Nb) - 3\Delta G_{пл}(Nb) = \Delta G_{пл}(Nb) = 26\,170 - 9,79T;$$

$$\Delta G_f^\circ(Nb_3N) = -227\,530 + 71,15T \quad (2673—3200 \text{ К});$$

$$\lg a_{Nb}^6 \cdot p_{N_2} = -23\,768/T + 7,432. \quad (25.16)$$

В табл. 25.2 приведены термодинамические константы системы Nb—N и параметры газовой фазы для равновесий NbN—Nb<sub>2</sub>N и Nb<sub>3</sub>N—Nb.

ТАБЛИЦА 25.2  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Nb—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМАМИ NbN—Nb<sub>2</sub>N  
И Nb<sub>3</sub>N—Nb

Параметры	Температура, К							
	298	1000	1500	1873	2000	2323	2750	3200
Система Nb—N								
$-\lg p_{Nb}^0$	118,860	29,859	17,264	12,276	10,992	8,416	5,900	4,094
$-\lg a_{Nb}^6 \times$ $\times p_{N_2}$	80,426	18,045	9,212	5,693	4,795	2,953	1,211	—0,005
$-\lg a_{Nb}^2 \times$ $\times p_{N_2}$	67,245	14,108	6,584	3,587	2,822	1,252	—0,257	—
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	19,789	18,096	14,602	11,242	8,669
Равновесие NbN—Nb <sub>2</sub> N								
$-\lg p_{N_2}$	54,035	10,175	3,964	1,491	0,859	—0,436	—	—
$-\lg a_{Nb}$	6,605	1,967	1,310	1,048	0,982	0,844	—	—
$-\lg p_{Nb}$	125,465	31,826	18,574	13,324	11,974	9,260	—	—
$-\lg p_N$	106,828	26,620	15,202	10,640	9,478	7,088	—	—
$-\lg \Sigma p$	54,035	10,175	3,964	1,491	0,859	—0,436	—	—
Равновесие Nb <sub>3</sub> N—Nb								
$-\lg p_{Nb}^0$	118,860	29,859	17,264	12,276	10,992	8,416	5,900	4,094
$-\lg p_{N_2}$	80,426	14,108	9,212	5,693	4,795	2,953	1,211	—0,005
$-\lg p_N$	120,023	28,586	17,826	12,741	11,446	8,778	6,227	4,332
$-\lg \Sigma p$	80,426	14,108	9,212	5,693	4,795	2,953	1,211	—0,005
Nb, %	—	—	—	—	—	—	0,002	0,008
N, %	—	—	—	—	—	—	0,001	0,005

Азот является единственным компонентом газовой фазы над системами NbN—Nb<sub>2</sub>N и Nb<sub>3</sub>N—Nb. Давление азота над системой NbN—Nb<sub>2</sub>N определяется уравнением (25.15); температура кипения системы 2200 К несколько ниже температуры плавления NbN. Однако по диаграмме состояния (см. рис. 25.1) эта температура должна быть ниже. Давление азота над системой Nb<sub>3</sub>N—Nb достигает 1 атм при 3200 К, γ-фаза нитрида ниобия требует уточнения.

### 3. СИСТЕМА Ta—N

Температура плавления таитала составляет 3295 К, температура кипения 5796 по данным [28]; по данным [39] 3287 и 5731 К соответственно. Диаграмма состояния системы Ta—N приведена на рис. 25.3 [27].

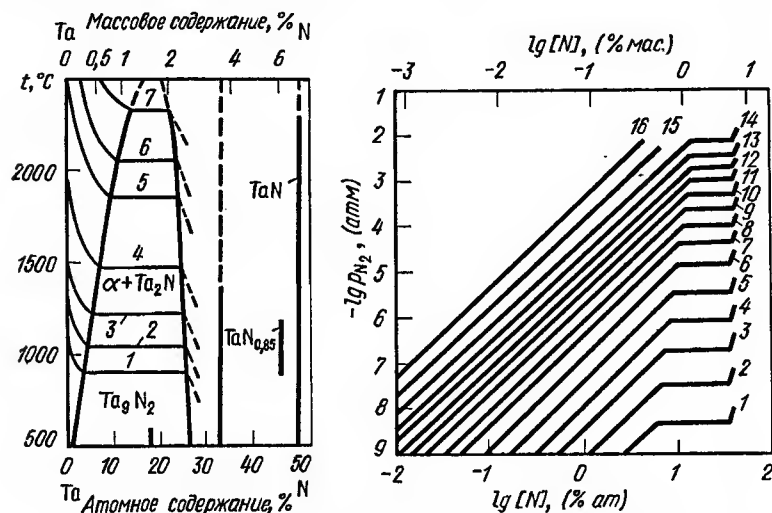


Рис. 25.3. Диаграмма состояния системы Ta—N с изобарами N<sub>2</sub>, атм: 1—10<sup>-12,9</sup>; 2—10<sup>-10,3</sup>; 3—10<sup>-8,9</sup>; 4—10<sup>-6,9</sup>; 5—10<sup>-4,86</sup>; 6—10<sup>-3,88</sup>; 7—10<sup>-2,88</sup>

Рис. 25.4. Изотермы в системе Ta—N: 1—1573; 2—1673; 3—1873; 4—1873; 5—1973; 6—2073; 7—2173; 8—2273; 9—2373; 10—2473; 11—2573; 12—2673; 13—2773; 14—2873; 15—3073; 16—3273 К

Для давлений насыщенного пара таитала по данным [28] получены:

T, К	298—2000	2000—3295	3295—4000
$\lg p_{Ta}^\circ$	$-40\,818/T + 7,312$	$-40\,909/T + 7,357$	$-38\,811/T + 6,721$ (25.17)

Изменения энергии Гиббса при образовании нитридов таитала определяются уравнениями:  
для Ta<sub>2</sub>N

$$\Delta G_T^\circ = -263\,590 + 90,797T \quad (298-1973 \text{ К}) \quad [26]; \quad (25.18)$$

$$\Delta G_T^\circ = -203\,760 + 51,047T \quad (1573-2773 \text{ К}) \quad [27] \quad (25.19)$$

$$\Delta H_{f,298}^\circ = -270,7 \text{ кДж/моль} \quad [15];$$

ТАБЛИЦА 25.3  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Ta—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД БИНАРНЫМИ СИСТЕМАМИ Ta—Ta<sub>2</sub>N, Ta—Ta<sub>3</sub>N И TaN—Ta<sub>2</sub>N

Параметры	Температура, К						
	298	1000	1390	1500	2000	2600	3295
<b>Система Ta—N</b>							
$-\lg p_{Ta}^\circ$ [28]	129,592	33,486	22,054	19,900	13,097	8,377	5,058
$-\lg a_{Ta}^\circ \cdot p_{N_2}$ [15]	77,976	17,221	9,980	8,618	4,317	1,339	—0,755
$-\lg a_{Ta}^\circ \cdot p_{N_2}$	66,058	15,953	9,980	8,858	5,311	2,865	1,128
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	29,053	26,439	18,096	12,302	8,212
$-\lg K'_{TaN}$	102,165	26,23	17,067	15,363	9,980	6,253	3,632
<b>Равновесие TaN—Ta</b>							
$-\lg p_{Ta}^\circ$	129,592	33,486	22,054	19,900	13,097	8,337	5,058
$-\lg p_{N_2}$	77,976	17,221	9,980	8,858	5,311	2,855	1,128
$-\lg p_N$	118,798	30,143	19,517	17,649	11,704	7,539	4,670
$-\lg p_{TaN}$	146,225	37,499	24,504	22,186	14,821	9,663	6,096
$-\lg \Sigma p$	77,976	17,221	9,98	8,858	5,311	2,855	1,128
Объемный состав, %:							
N <sub>2</sub>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,96
N	—	—	—	—	—	—	0,03
Ta	—	—	—	—	—	—	0,01
TaN	—	—	—	—	—	—	0,001
<b>Равновесие TaN—Ta<sub>2</sub>N</b>							
$-\lg p_{N_2}$	—	—	—	—	—	—	—
$-\lg p_{Ta}$	—	—	—	—	—	—	—
$-\lg a_{Ta}$	—	—	—	—	—	—	—

для TaN

$$\Delta G_T^\circ = -246\,860 + 81,17T \cdot (298-1973\text{ K}) \quad [26]; \quad (25.20)$$

$$\Delta G_T^\circ = -248\,030 + 85,31T \cdot (298-3000\text{ K}) \quad [15]. \quad (25.21)$$

Для давления азота над Ta<sub>2</sub>N—Ta по данным [27] получено:

$$\lg p_{N_2} = -21\,300/T + 5,32. \quad (25.22)$$

по данным [22]

$$\lg p_{N_2} = -21\,700/T + 5,77. \quad (25.23)$$

По диаграмме состояния (рис. 25.3) для константы  $a_{Ta}^4 \cdot p_{N_2}$  получим:

$$\lg a_{Ta}^4 \cdot p_{N_2} = -20\,040/T + 4,548 \quad (1150-2600\text{ K}) \quad (25.24)$$

При совместном решении уравнений (25.18) и (25.20) по данным [26] получим, что при  $T > 1739\text{ K}$  TaN стабильнее Ta<sub>2</sub>N. Это противоречит диаграмме состояния системы Ta—N. В работе [22] приведены экспериментальные данные над Ta<sub>2</sub>N для  $p_{N_2}$  в интервале 1573—2873 K. Эти данные наилучшим образом согласуются с уравнением [25.19] [27]. По-видимому, их следует считать наиболее надежными.

Принимая для расчетов состав газовой фазы по уравнению (25.21) для TaN и уравнению (25.22) для Ta<sub>2</sub>N, получим, что в интервале 298—1380 K наиболее стабильн нитрид TaN (может быть, TaN<sub>0,85</sub>), а не Ta<sub>2</sub>N.

В системе Ta—N предполагается образование и молекул TaN с энергией атомизации  $D_0 = 607 \pm 83\text{ кДж/моль}$ . Для константы атомизации TaN получим:

$$\lg K'_{TaN} = -(32\,300 \pm 4370)/T + 6,17 \pm 0,19 \quad (25.25)$$

Термодинамические константы системы Ta—N и параметры газовой фазы над системами Ta—TaN, Ta—Ta<sub>2</sub>N и TaN—Ta<sub>2</sub>N приведены в табл. 25.3.

Из табл. 25.3 видно, что во всех случаях над нитридами тантала практически единственным компонентом является молекулярный азот. При равновесии TaN—Ta в интервале 298—1390 K  $\lg p_{N_2} = -25\,809/T + 8,588$ . Для равновесия Ta<sub>2</sub>N—Ta получим:

$$\begin{array}{lll} T, \text{ K} & 1390-3295 & 3295-4000. \\ \lg p_{N_2} & -21\,282/T + 5,331 & -21\,294/T + 5,334 \end{array} \quad (25.26)$$

Температура кипения системы или равновесия равна 3990 K при  $p_{N_2} = 1\text{ атм.}$

Необходимо учитывать значительную растворимость азота в тантале (рис. 25.4):

$$\lg [N]_{\max} = -1140/T + 1,52 \quad (573-2773\text{ K}) \quad [27],$$

где  $[N]$  — атомное содержание азота, %.

## Глава 26

### НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ VIA

#### 1. СИСТЕМА Cr—N

Температура плавления хрома составляет 2180 K, температура кипения 2957 K [28], по данным [39] 2130 и 2945 K соответственно. Для давления насыщенного пара хрома [28] получим

$$\begin{array}{llll} T, \text{ K} & 298-1000 & 1000-2180 & 2180-3000\text{ K} \\ \lg p_{Cr}^\circ & -20\,688/T + 7,680 & -20\,103/T + 7,095 & -17\,625/T + 5,958 \end{array} \quad (26.1)$$

Диаграмма состояния Cr—N приведена на рис. 26.1 [27]. В системе Cr—N образуется два нитрида CrN и Cr<sub>2</sub>N. Последний имеет область гомогенности. Термодинамические константы системы Cr—N приведены в табл. 26.1.

Для изменения энергии Гиббса образования Cr<sub>2,64</sub>N в работе [27] получены уравнения:

$$\Delta G_T^\circ = -111\,713 + 55,44T; \lg a_{Cr}^{5,28} \cdot p_{N_2} = -11\,670/T + 5,791; \quad (26.2)$$

для Cr<sub>2</sub>N в работе [26]:

$$\Delta G_T^\circ = -99\,200 + 46,98T; \lg a_{Cr}^4 \cdot p_{N_2} = -10\,363/T + 4,908; \quad (26.3)$$

для CrN в работе [26]:

$$\Delta G_T^\circ = -113\,390 + 73,22T; \lg a_{Cr}^2 \cdot p_{N_2} = -11\,844/T + 7,679. \quad (26.4)$$

Энергия атомизации молекул CrN равна  $D_0 = 398 \pm 63\text{ кДж/моль}$ , отсюда

$$\lg K'_{CrN} = -(21370 \pm 3280)/T + 5,70 \pm 0,14. \quad (26.5)$$

Анализ равновесий нитридов Cr<sub>2</sub>N и CrN показал, что при температурах  $< 370\text{ K}$  CrN более стабилен, чем Cr<sub>2</sub>N. При 370 K имеет место тройная точка фаз: Cr, CrN и Cr<sub>2</sub>N.

Давления азота и температуру кипения рассчитывают по уравнениям (26.2) — (26.4). Для всех равновесий газовая фаза состоит из практически чистого азота.

Растворимость азота в хrome составляет, % (ат.):

$$\lg [N]_{\max} = -7250/T + 4,43 \quad (1073-1593\text{ K}). \quad (26.6)$$

ТАБЛИЦА 26.1.  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Cr—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
НАД СИСТЕМАМИ Cr—Cr<sub>2,64</sub>N И Cr<sub>2</sub>N—CrN

Параметры	Температура, K					
	298	370	1000	1283	1500	2180
<i>Система Cr—N</i>						
$-\lg p_{Cr}^\circ$ [28]	61,709	48,229	13,080	8,573	6,228	2,924
$-\lg a_{Cr}^{5,28} \cdot p_{N_2}$ [27]	33,350	25,750	5,879	3,305	1,989	0,044
$-\lg a_{Cr}^4 \cdot p_{N_2}$ [26]	29,850	23,100	5,455	3,169	2,00	0,274
$-\lg a_{Cr}^2 \cdot p_{N_2}$ [26]	32,046	24,331	4,165	1,552	0,217	—1,757
$-\lg K_{N_2}$ [28]	159,620	127,372	43,064	32,049	26,439	18,096
$-\lg K'_{CrN}$	65,975	52,057	15,670	10,956	8,547	4,985
<i>Равновесие Cr<sub>2,64</sub>N—Cr</i>						
$-\lg p_{Cr}^\circ$	61,709	48,229	13,080	8,573	6,228	2,924
$-\lg p_{N_2}$	33,350	25,750	5,879	3,305	2,000	0,274
$-\lg p_N$	96,485	76,561	24,472	17,677	14,220	9,185
$-\lg p_{CrN}$	92,219	72,229	21,882	15,294	11,900	7,124
$-\lg \Sigma p$	33,350	25,750	5,879	3,305	2,000	0,273
Cr, %	—	—	—	—	—	0,22
						0,52

\* Оценочные данные.



## 2. СИСТЕМА Mo—N

Температура плавления молибдена составляет 2896 К, температура кипения 4966 К [28], по данным [39] 2890 и 4912 К соответственно. Для давления насыщенного пара молибдена получено:

$$T, \text{ К} \quad 298-1000 \quad 1000-2896 \quad 2896-4000$$

$$\lg p_{\text{Mo}}^{\circ} = -34\,295/T + 7,821 \quad -33\,779/T + 7,306 \quad -30\,321/T + 6,106 \quad (26.7)$$

Диаграмма состояния системы Mo—N приведена на рис. 26.2 [86]. Для изменения энергии Гиббса при образовании  $\text{Mo}_2\text{N}$  из компонентов в стандартных состояниях:

$$\Delta G^{\circ} = -66\,555 + 54,81T \quad (298-2000\text{ К}) \quad [15]; \quad (26.8)$$

$$\lg a_{\text{Mo}}^{\circ} \cdot p_{\text{N}_2} = -6952/T + 5,726;$$

$$\Delta G^{\circ} = -57\,320 + 53,89T \quad (1173-1673 \text{ К}) \quad [27];$$

$$\lg a_{\text{Mo}}^{\circ} \cdot p_{\text{N}_2} = -5988/T + 5,629. \quad (26.9)$$

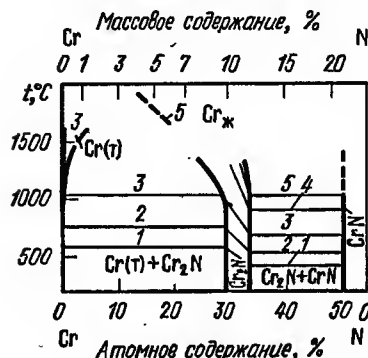


Рис. 26.1. Диаграмма состояния Cr—N с изобарами  $\text{N}_2$ , атм: 1 —  $10^{-6,0}$ ; 2 —  $10^{-4,0}$ ; 3 —  $10^{-2,0}$ ; 4 —  $10^{-0,86}$ ; 5 — 1,0

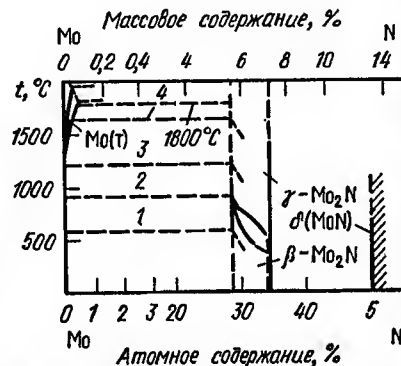


Рис. 26.2. Диаграмма состояния Mo—N с изобарами  $\text{N}_2$ , атм: 1 —  $10^{-1,88}$ ; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 100

$\text{Mo}_2\text{N}$  имеет область гомогенности. Для левой и правой границ по данным [22] получим следующие уравнения. Для левой границы:

$$\lg p_{\text{N}_2} = -7035/T + 6,060, \quad (26.10)$$

для правой границы

$$\lg p_{\text{N}_2} = -6823/T + 8,452. \quad (26.11)$$

Температуры кипения по уравнениям (26.10), (26.11) равны 1160 и 807 К, соответственно. Термодинамические константы системы Mo—N и давления азота при диссоциации нитрида  $\text{Mo}_2\text{N}$  приведены в табл. 26.2.

При температурах  $>1214 \text{ К}$  (см. табл. 26.2) нитриды молибдена при  $p_{\text{N}_2} = 1 \text{ атм}$  не образуются. Предельная растворимость азота в молибдене по данным [27]

$$\lg [\text{N}]_{\text{max}} = -7910/T + 3,49 \quad (1073-2073 \text{ К}); \quad (26.12)$$

по данным [86]:

$$\lg [\text{N}]_{\text{max}} = -7940/T + 3,72 \quad (1173-2973 \text{ К}), \quad (26.13)$$

где  $[\text{N}]$  — атомное содержание азота, %.

ТАБЛИЦА 26.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Mo—N  
И ДАВЛЕНИЯ АЗОТА ПРИ ДИССОЦИАЦИИ НИТРИДА  $\text{Mo}_2\text{N}$

Параметры	Температура, К						Библиографический источник
	298	500	807	1000	1160	1200	
$-\lg p_{\text{Mo}}^{\circ}$	107,204	60,712	35,018	26,474	21,823	20,79	[28]
$-\lg a_{\text{Mo}}^{\circ} \cdot p_{\text{N}_2}$	17,536	8,010	2,734	0,935	0,005	—0,198	[27]
$-\lg a_{\text{Mo}}^{2x_1} \cdot p_{\text{N}_2}$ (лев. гр.)*	17,591	8,178	2,964	1,226	0,267	0,067	[15]
$-\lg a_{\text{Mo}}^{2x_2} \cdot p_{\text{N}_2}$ (пр. гр.)*	14,460	6,35	1,858	0,36	—0,466	—	[27]
$-\lg p_{\text{N}_2}$ (пр. гр.)**	14,432	5,194	0,077	—1,629	—	—	[22]

\*  $x_1$ — $\text{Mo}_{x_1}\text{N}$  — состав левой границы.

\*\*  $x_2$ — $\text{Mo}_{x_2}\text{N}$  — состав правой границы

## 3. СИСТЕМА W—N

Температуры плавления вольфрама 3695 К, кипения 5969 К по данным [28], 3680 и 5828 К соответственно по данным [39].

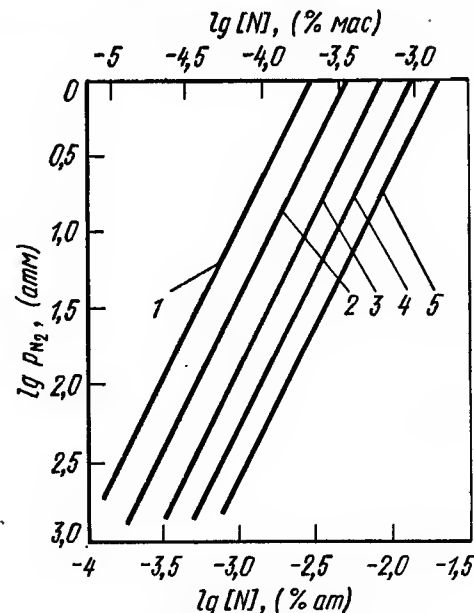


Рис. 26.3. Изотермы в системе W—N: 1 — 2473; 2 — 2673; 3 — 2873; 4 — 3073; 5 — 3273 К [27]

Для давления насыщенного пара вольфрама по данным [28] получено:

$T, K$	298—1000	1000—3000	3000—3695
$\lg p_W^\circ$	$-44\ 477/T + 7,420$	$-44\ 939/T + 7,881$	$-44\ 643/T + 7,783$

$T, K$	3695—6000
$\lg p_W^\circ$	$-41\ 700/T + 6,986$

(26.14)

С азотом вольфрам образует нитрид  $W_2N$ . В работе [22] приведены данные, по которым получено уравнение

$$\lg p_{N_2} = -7434/T + 9,169,$$

откуда  $\Delta G_{T(W_2N)}^\circ = -71\ 166 + 87,78T$  (494—617 К).

В работе [87] приведено уравнение  $\Delta G_T^\circ = -71\ 128 + 84,52T$ , совпадающее с приведенным выше.

Температура, при которой  $p_{N_2} = 1$  атм, по этим уравнениям равна 811—842 К. В работе [22] приведена температура разложения  $W_2N \sim 973$  К. По-видимому,  $W_2N$  имеет область гомогенности, как и его аналоги по группе хром и молибден. Растворимость азота в вольфраме по данным [88] составляет:

$$\lg [N]_W = \frac{1}{2} \lg p_{N_2} - 10\ 200/T - 0,036 \quad (2673—3323\ K),$$

при  $p_{N_2} = 15—400$  мм рт. ст. Для реакции  $\frac{1}{2} N_2 = [N]_W$  по данным [27]  $\Delta G_T^\circ = 195\ 400 + 11,51T$  (2673—3323 К).

Изотермы  $p$  от  $C$  в системе W—N по данным [27] приведены на рис. 26.3.

## Глава 27

### СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУПП VII—VIII С АЗОТОМ

Нинже рассмотрены нитриды элементов групп VII—VIII и систем азота с элементами группы железа. Для групп палладия и платины растворы и химические соединения с азотом не обнаружены [27].

#### 1. СИСТЕМА Mn—N

Температура плавления марганца составляет 1517 К, температура кипения 2319 К [15], по данным [39] 1517 и 2335 К соответственно. Для давления насыщенного пара марганца получены уравнения:

$T, K$	298—1517	1517—2319
$\lg p_{Mn}^\circ$	$-14\ 452/T + 6,762$	$-12\ 128/T + 5,230$

(27.1)

Диаграмма состояния системы Mn—N приведена на рис. 27.1, а изотермы давления азота ( $p_{N_2}$ ) приведены на рис. 27.2. Как следует из этих данных, наиболее стабильной фазой является нитрид  $Mn_4N$  ( $\epsilon$ -фаза) с областью гомогенности от 17 до 23% (ат.) N.

Фазы  $Mn_6N_5$ ,  $Mn_3N_2$ ,  $Mn_5N_2$ :  $\theta$ -,  $\eta$ - и  $\xi$ -фаза соответственно рис. 27.1 существенно менее стабильны и разлагаются при относительно невысоких температурах.

В работе [22] приведены температуры разложения нитридов марганца:  $Mn_6N_5$  853 К,  $Mn_3N_2$  983 К,  $Mn_5N_2 \sim 1023$  К и  $Mn_4N > 1273$  К. Как видно из рис. 27.2, азот хорошо растворим в твердом и жидком марганце. Для

жидкого марганца изменение энергии Гиббса при образовании растворов азота  $\frac{1}{2} N_2 = [N]$ :

$$\Delta G_T^\circ = -56\ 066 + 55,23T \text{ или при } p_{N_2} = 1 \text{ атм:}$$

$$\lg [N] = 2928/T - 2,885, \quad (27.2)$$

где  $[N]$  — мольная доля азота.

Для мольной концентрации азота  $x_N = 0,2$ , соответствующей химическому соединению  $Mn_4N$ , получим температуру, при которой  $p_{N_2} = 1$  атм, равной 1340 К. Для растворов азота в жидком марганце уравнение имеет вид:

$$\lg [N] \% (\text{ат.}) = \frac{1}{2} \lg p_{N_2} + 2930/T - 0,88 \quad (1523—2023\ K), \quad (27.3)$$

где  $[N]$  — атомная концентрация азота в марганце, %, а  $p$  — давление азота, атм.

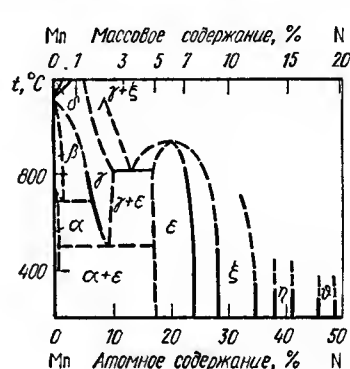


Рис. 27.1. Диаграмма состояния Mn—N

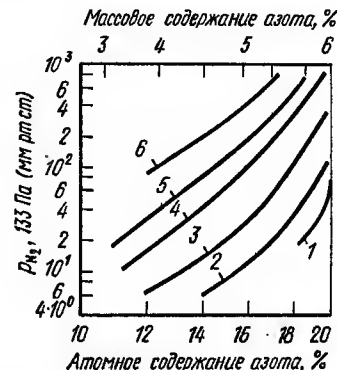


Рис. 27.2. Изотермы системы Mn—N в области  $\epsilon$ -фазы:

1 — 1123; 2 — 1173; 3 — 1223; 4 — 1298; 5 — 1348; 6 — 1398 К, по данным [27]

#### 2. СИСТЕМЫ Tc—N и Re—N

Технеций и рений не образуют стойких нитридов. В атмосфере  $NH_3$  при 1173—1373 К образуется фаза  $TcN_{0,76}$ , которая диссоциирует в вакууме при 453 К.

По системе Re—N установлено образование нестабильных соединений  $Re_2N$  и  $Re_3N$ , которые диссоциируют в вакууме при  $\sim 453$  К.

Растворимость азота в рении по данным [27] составляет:

$$\lg [N] = \frac{1}{2} \lg p_{N_2} - 1,64 - 3500/T \quad (27.4)$$

Как видно из уравнения (27.4), атомная концентрация азота составит  $1,6 \cdot 10^{-3} \%$  при 3000 К. В атмосфере азота при 1170 К нитриды не образуются. Таким образом н технеций, н рений можно считать инертными по отношению к азоту.

Температура плавления технеция составляет 2473 К, температура кипения 4538 К [39] и 4840 К [11].

Для насыщенных паров технеция получено:

$T, K$	298—1000	1000—2473	2473—4840
$\lg p_{Tc}^\circ$	$-33\ 826/T + 7,548$	$-33\ 670/T + 7,392$	$-31\ 468/T + 6,502$

(27.5)

Температуру кипения технеция приняли по данным [11], так как если принять  $T_{\text{кип}} = 4538 \text{ K}$  [39], то  $\Delta H_{\text{исп}} \text{ Tc}_{\text{ж}} \approx \Delta H_s(\text{Tc}_{\text{тв}})$ .

Температура плавления рения составляет 3453 K, температура кипения рения 5869 K [39] и 5961 K [11].

Для насыщенных паров рения получено:

$T, \text{K}$	298—1000	1000—3453	3453—5869
$\lg p_{\text{Re}}^\circ$	$-40 445/T + 7,702$	$-39 824/T + 7,081$	$-37 344/T + 6,363$ (27.6)

Температуру кипения рения принимаем по данным [39], так как это лучше согласуется с  $\Delta G_{\text{пл}}(\text{Re})$ .

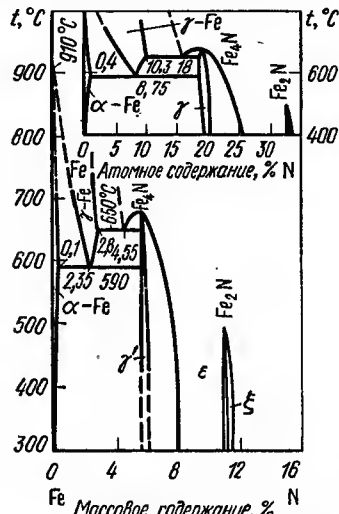


Рис. 27.3. Диаграмма состояния системы Fe—N

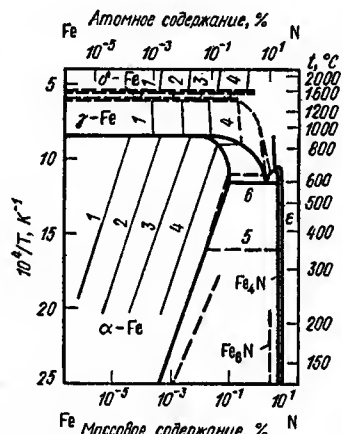


Рис. 27.4. Диаграмма состояния системы Fe—N с изобарами  $N_2$ , атм: 1 —  $10^{-4}$ ; 2 —  $10^{-2}$ ; 3 — 1; 4 — 100; 5 — 5000; 6 — 6200 для  $Fe_3N$  (пунктирная линия — пределы растворимости для  $Fe_3N$  по данным [97])

### 3. СИСТЕМА Fe—N

Температуры плавления и кипения железа составляют 1809 и 3135 K [39].

Для давлений насыщенного пара железа получены уравнения:

$T, \text{K}$	298—1184	1184—1809	1809—3135
$\lg p_{\text{Fe}}^\circ$	$-21 655/T + 7,714$	$-20 853/T + 7,036$	$-19 209/T + 6,127$ (27.7)

В системе Fe—N образуется два нитрида  $Fe_3N$  и  $Fe_4N$ . Диаграмма состояния системы Fe—N приведена на рис. 27.3.

Изменение энергии Гиббса при образовании  $Fe_3N$  и  $Fe_4N$  из компонентов в стандартных состояниях по данным [15] приведена ниже:

	$T, \text{K}$	$\Delta G_T^\circ(\text{Fe}_3\text{N})$	$\lg a_{\text{Fe}}^\circ \cdot p_{N_2}$	$\Delta G_T^\circ(\text{Fe}_4\text{N})$
$\alpha\text{-Fe}$	298—1184	$-4707 + 40,38T$	$-492/T + 4,218$	$-11340 + 67,53T$
$\gamma\text{-Fe}$	1184—1665	$-8435 + 43,51T$	$-881/T + 4,545$	$-18910 + 73,93T$
$\delta\text{-Fe}$	1665—1809	$-8577 + 43,60T$	$-896/T + 4,554$	$-26440 + 78,45T$
$Fe_{\text{ж}}$	1809—2500	$-75 410 + 80,54T$	$-7878/T + 8,413$	$-150710 + 147,15T$

Для растворов азота в железе по данным [27] ( $1/2 N_2 = [N]_{\text{Fe}}$ ) получено:

	$T, \text{K}$	$\Delta G_T^\circ$	$\lg \frac{[N] \% (\text{ат.})}{p_{N_2}^{1/2}}$	$\lg [N], \% (\text{мас.})$ ( $p_{N_2} = 1 \text{ атм}$ )
$\alpha\text{-Fe}$	773—1183	$34 924 + 41,42T$	$-0,16 - 1825/T$	$-1825/T - 0,76$
$\gamma\text{-Fe}$	1183—1664	$-8033 + 63,60T$	$-1,33 + 420/T$	$420/T - 1,93$
$\delta\text{-Fe}$	1664—1809	$25 450 + 49,37T$	$-0,58 - 1330/T$	$-1330/T - 1,18$
$Fe_{\text{ж}}$	1809—2023	$4812 + 50,21T$	$-0,62 - 251/T$	$-251/T - 1,22$

Диаграмма состояния системы Fe—N с изобарами приведена на рис. 27.4. При равновесии  $Fe_3N$  максимальная растворимость азота составляет:

	$\% (\text{ат.})$	$\% (\text{мас.})$	$T, \text{K}$
$\lg [N]$	$-1810/T + 1,69$	$-1810/T + 1,09$	453—863 (27.8)

Как следует из уравнений для энергии Гиббса, все нитриды железа являются метастабильными соединениями.

Так, при 298 K соединение  $Fe_4N$  повышает давление азота при диссоциации до 380 атм, при 117 K  $p_{N_2} = 1 \text{ атм}$ . Ниже приведены концентрации азота в железе при  $p_{N_2} = 1 \text{ атм}$ .

$T, \text{K}$	773	1183	1644	1644	1809	1809	2000
фаза	$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$	$\gamma\text{-Fe}$	$\delta\text{-Fe}$	$\delta\text{-Fe}$	$Fe_{\text{ж}}$	$Fe_{\text{ж}}$
$[N], \%$	0,003	0,020	0,21	0,084	0,041	0,047	0,174
$\%$	0,0008	0,005	0,005	0,021	0,010	0,012	0,043

Примечание. Числитель — атомная, знаменатель — массовая концентрация азота, %.

### 4. СИСТЕМЫ Co—N И Ni—N

Температуры плавления и кипения кобальта составляют 1768 и 3201 K. Для давления насыщенного пара кобальта по данным [15] получены уравнения:

$T, \text{K}$	298—720	720—1768	1768—3201
$\lg p_{\text{Co}}^\circ$	$-22 187/T + 7,742$	$-21 885/T + 7,352$	$-19 885/T + 6,207$ (27.9)

Температура плавления никеля составляет 1726, температура кипения 3175 [15] и 3186 K [39] соответственно.

Для давлений насыщенного пара никеля получены уравнения:

$T, \text{K}$	298—1726	1726—3186
$\lg p_{\text{Ni}}^\circ$	$-20 356/T + 6,594$	$-19 580/T + 6,144$ (27.10)

Нитриды кобальта и никеля менее прочны, чем рассмотренные выше нитриды железа.

Для растворов азота в жидких кобальте и никеле [27] ( $1/2 N_2 = [N]$ ) получены уравнения:

	$T, \text{K}$	$\Delta G_T^\circ$	$\lg [N], \% (\text{мас.})$
$Co_{\text{ж}}$	1773—1973	$41 840 + 48,95T$	$1/2 \lg p_{N_2} - 2190/T - 1,18$ (27.11)
$Ni_{\text{ж}}$	1823—1973	$44 770 + 57,32T$	$1/2 \lg p_{N_2} - 2340/T - 1,62$ (27.12)

Ниже приведены для сравнения массовые концентрации азота (%), растворенного в металлах группы железа при давлении  $p_{N_2} = 1 \text{ атм}$ .

T, K	1773	1873	1973	2023	2173
[N] Fe, %	—	0,045	0,045	0,046	0,046
[N] Co, %	0,0038	0,0045	0,0051	0,0055	0,0065
[N] Ni, %	0,0011	0,0013	0,0015	0,0016	0,0020

## 5. АЗОТ И ПЛАТИНОИДЫ

Рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина нитридов не образуют. Данные о растворимости азота [27] в рутении, родии, осмии и иридии отсутствуют.

До 1673 К азот в палладии не растворим [27].

В платине не обнаружено растворов ни в твердом, ни в жидком состоянии. В табл. 27.1 приведены температуры плавления и кипения платиноидов и уравнения давлений насыщенного пара:  $\lg p_{\text{н}}^{\circ} = -A/T + B$ .

ТАБЛИЦА 27.1

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ  
И УРАВНЕНИЯ ДАВЛЕНИЙ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Элементы	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\lg p_{\text{н}}^{\circ} = -A/T + B$		$T, \text{K}$
			A	B	
Ru	2523	4423	34 258	8,078	1000—2523
Ru	—	—	32 303	7,303	2523—4423
Rh	2236	3970	28 694	7,613	1000—2236
Rh	—	—	26 723	6,731	2236—3970
Pd	1825	3237	19 307	6,286	1000—1825
Pd	—	—	17 961	5,549	1825—3237
Os	3300	5285	40 084	7,767	1000—3300
Os	—	—	38 483	7,282	3300—5285
Ir	2716	4701	34 092	7,615	1000—2716
Ir	—	—	31 756	6,755	2716—4701
Pt	2045	4100	29 254	7,593	1000—2045
Pt	—	—	27 406	6,684	2045—4100

## Глава 28

### СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУПП I и II В С АЗОТОМ

Азот слабо взаимодействует с элементами группы IB, образуя метастабильные химические соединения с медью и серебром вида  $Me_3N$  в атмосфере  $NH_3$  [27]. Тепловой эффект образования нитрида меди по данным О. Кубашевского [12] составляет  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = 74,5 \text{ кДж/моль}$ .

Растворимость азота в меди при температуре плавления меди 1356 К по данным [27, 89] при  $p_{N_2}$ , равном 140 и 1 атм, составляет  $<5 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-3} \%$  (ат.) [90] соответственно. На разрыв молекул  $N_2$  затрачивается энергия  $D_0$ , равная 941,6 кДж/моль; оценка теплового эффекта образования  $Cu_3N$  с учетом данных о растворимости азота показывает, что  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  должно быть более положительным ( $\sim 150 \text{ кДж/моль}$ ), связан атомов азота с медью в растворе составляют при этом значительную величину ( $\sim 320 \text{ кДж/моль}$ ).

Нитрид  $Ag_3N$  диссоциирует в вакууме при температуре несколько выше комнатной, а нитрид  $AgN_3$  при 573 К разлагается со взрывом [27]. Растворимость азота в серебре до 1573 К не установлена [27]. Эти данные не позволяют оценить термодинамические характеристики нитридов серебра. Можно утверждать лишь одно, что положительный тепловой эффект образования нитрида серебра  $Ag_3N$  больше, чем для нитрида меди  $Cu_3N$ , и связи  $Ag-N$  в растворе в серебре меньше, чем в меди ( $<320 \text{ кДж/моль}$ ). Растворимость азота до 1573 К в золоте и химических соединений золота с азотом не установлена [5]. Элементы группы IIB несколько активнее по отношению к азоту по сравнению с элементами группы IB.

Цинк с азотом образует химическое соединение  $Zn_3N_2$ , характерное для элементов группы IIA. По экспериментальным данным  $Zn_3N_2$  в вакууме стабильно до 623 К, на воздухе до 773 К и в азоте до 823 К [27]. Растворимость азота в цинке мала и при 721 К в атмосфере азота составляет  $\sim 1 \cdot 10^{-6} \%$  (ат.) [27]. Тепловой эффект образования нитрида цинка из компонентов в стандартных состояниях составляет  $\Delta H_{f,298}^{\circ} = -22180 \pm 8370 \text{ Дж/моль}$  [12, 27].

Если учесть изменение  $\Delta G_{\text{пл}}(Zn) = 7363 - 10,63T$ , то тепловой эффект образования  $Zn_3N_2$  с жидким цинком получим  $\Delta H_f^{\circ} = -44,265 \text{ кДж/моль}$ . Учитывая далее, что при 823 К давление азота при диссоциации  $Zn_3N_2$  равно 1 атм, для энергии Гиббса образования нитрида цинка из компонентов в стандартных состояниях и давления азота при диссоциации нитрида цинка получим:

T, K	$\lg p_{Zn}^{\circ}(28.1)$	$\Delta G_{T(Zn_3N_2)}^{\circ}$	$\lg p_{N_2}(28.2)$
298—692,5	$-6786/T + 6,114$	$-22175 + 21,88T$	$-1158/T + 1,143$
692,5—823	$-6182/T + 5,242$	$-44265 + 53,78T$	$-2312/T + 2,809$

Из сопоставления давлений азота и насыщенного пара цинка видно, что диссоциация  $Zn_3N_2$  протекает с образованием конденсированной фазы цинка, так как  $p_{Zn}^{\circ} \ll 3p_{N_2}$ .

В системе  $Cd-N$  образуются химические соединения  $Cd_3N_2$  и  $Cd(N_3)_2$ . Соединение  $Cd((N_3)_2)$ , получаемое химическим способом, разлагается со взрывом [27]. Растворимость азота в кадмии не обнаружена до 673 К [27].  $Cd_3N_2$  диссоциирует при нагреве около температуры плавления кадмия 593 К ( $T_{\text{пл}}(Cd) = 594,18 \text{ K}$ ). Давление насыщенного пара кадмия при этой температуре существенно меньше 1 атм, так как температура кипения кадмия 1040 К. Можно предположить, что начало диссоциации нитрида кадмия определяется не термодинамическими, а кинетическими параметрами процесса.

В системе  $Hg-N$  установлены химические соединения  $Hg_3N$ ,  $Hg_3N_2$ ,  $HgN_3$  и  $Hg(N_3)_2$ , получаемые химическими методами, либо в атмосфере аммиака при подогреве ( $Hg_3N_2$ ) [6]. Все соединения ртути с азотом малоустойчивы, и термодинамические константы для них отсутствуют. Отсутствуют также данные о растворимости азота в ртути.

В табл. 28.1 приведены температуры плавления, кипения и уравнения для насыщенного пара элементов групп I—II В.

ТАБЛИЦА 28.1

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ, КИПЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ  
ЭЛЕМЕНТОВ ГРУПП I—II В

Элементы	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\lg p_{\text{н}}^{\circ} = A/T + B$		$T, \text{K}$
			A	B	
Cu	1357	2836	17556	6,690	298—1357,6
Cu	—	—	16256	5,732	1357,6—2836
Ag	1234	2436	14809	6,556	298—1234

Элементы	$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	$\lg p^{\circ}_m = A/T + B$		$T, K$
			A	B	
Ag	—	—	13617	5,590	1234—2436
Au	1337,58	3130	19173	6,668	298—1337,58
	—	—	17906	5,721	1337,58—3130
Zn <sup>*1</sup>	692,73	1180	6786	6,114	298—692,73
Zn <sup>*1</sup>	—	—	6182	5,242	692,73—1180
Cd <sup>*2</sup>	594,18	1040	5906	6,276	298—594,18
Cd <sup>*2</sup>	—	—	5077	4,883	594,18—1040
Hg <sup>*3</sup>	234,26	629,81	3164	5,023	298—629,81

\*<sup>1</sup> Zn<sub>2</sub>;  $D_0 = 18,4 \pm 6,3$  кДж/моль.\*<sup>2</sup> Cd<sub>2</sub>;  $D_0 = 8,37 \pm 2,1$  кДж/моль.\*<sup>3</sup> Hg<sub>2</sub>;  $D_0 = 7,53 \pm 2,1$  кДж/моль.

Цинк, кадмий и ртуть в паровой фазе образуют молекулы  $Me_2(g)$ . Однако энергии диссоциации их малы и концентрации в газовой фазе невелики.

## Глава 29

## НИТРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ IIIВ

Бор и алюминий в отличие от элементов групп I—IIВ образуют прочные нитриды: BN и AlN. Галлий и индий также образуют нитриды с меньшей термической стабильностью.

## 1. СИСТЕМА В—N

Температура плавления бора составляет 2300 [39], 2440 [19] и 2348 К [28]; температура кипения 4275 [39], 3915 [19] и 4185 К [28].

Для насыщенного пара бора по данным [28] получены уравнения:

$T, K$	298—1000	1000—2348	2348—3000
$\lg p^{\circ}_B$	$-29\,556/T + 7,832$	$-29\,373/T + 7,649$	$-26004/T + 6,214$

(29.1)

По данным [19]:

$T, K$	298—1000	1000—2440	2440—3000
$\lg p^{\circ}_B$	$-29022/T + 7,708$	$-29019/T + 7,705$	$-27123/T + 6,928$

(29.2)

По соотношению тепловых эффектов испарения твердого и жидкого бора данные [19] предпочтительны. В насыщенном паре, кроме атомов, содержатся молекулы бора  $B_2$ , энергия диссоциации которых составляет [21]  $D_0 = 276 \pm 21$  кДж/моль. При максимальном значении  $D_0 = 297$  кДж/моль константу атомизации молекул  $B_2$  можно определить по формуле:

$$\lg K'_{B_2} = -15\,516/T + 5,519. \quad (29.3)$$

Определение  $p^{\circ}_{B_2}$  показывает, что концентрация  $B_2$  в насыщенном паре бора при температуре кипения может понизить температуру кипения бора

ТАБЛИЦА 29.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ В—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ ВN—B

Параметры	Температура, K						
	298	1000	1500	2000	2348	2440	3000
<b>Система В—N</b>							
$-\lg p^{\circ}_B$ [28]	91,300	21,724	11,900	7,017	4,861	4,444	2,454
$-\lg p^{\circ}_B$ [19]	89,620	21,314	11,640	6,803	4,552	4,188	2,113
$-\lg K'_{B_2}$	46,522	9,997	4,825	2,239	1,089	0,840	—0,347
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	43,064	26,439	18,096	14,371	13,564	9,719
$-\lg K'_{BN}$	92,119	23,528	13,815	8,959	6,800	6,332	4,103
$-\lg a^{\circ}_{B_2} \cdot p_{N_2}$	78,851	17,086	8,340	3,967	2,023	1,603	—0,567
$-\lg \frac{p_{BN}}{a_B \cdot p_{N_2}^{1/2}}$	77,779	19,308	11,028	6,889	5,048	4,649	2,808
<b>Равновесие BN—B</b>							
$-\lg p_{N_2}$	78,851	17,086	8,340	3,967	2,023	1,603	—0,567
$-\lg p^{\circ}_{B_2}$	132,718	32,631	18,455	11,367	8,215	7,536	4,573
$-\lg p_N$	119,236	30,075	17,390	11,032	8,197	7,583	4,576
$-\lg p^{\circ}_{BN}$	116,737	27,861	15,215	8,846	6,049	5,439	2,586
$-\lg \Delta p$	78,851	17,086	8,340	3,967	2,022	1,600	—0,568
Объемный сос- тав, %:	100,0	100,0	99,97	99,91	99,85	99,85	99,72
$N_2$	—	—	0,03	0,09	0,14	0,14	0,21
B	—	—	—	—	0,01	0,01	0,02
BN	—	—	—	—	—	—	0,07

лишь на 5—8 К. Отсюда, если принять данные [19], то температура кипения бора составит 3910 К.

Изменение энергии Гиббса при образовании нитрида бора в конденсированном и газообразном состояниях по данным [19] приведено ниже:

T, K	298—2440	2440—2800
$BN_{ж}; \Delta G_T^\circ$	$-251170 + 87,61T$	$-270570 + 95,52T$
$BN_{г}; \Delta G_T^\circ$	$475570 - 105,90T$	$435990 - 89,66T$
$lga_B^\circ \cdot p_{N_2}$	$-26238/T + 9,152$	$-28264/T + 9,978$ (29.4)
$lgp_{BN}^\circ$	$-37958/T + 10,107$	$-36904/T + 9,672$ (29.5)

Для конденсированного нитрида бора, комбинируя данные [28] для изменения энергии Гиббса при образовании BN из компонентов в стандартных состояниях, получим:

$$T, K \quad \Delta G_T^\circ \quad lga_B^\circ \cdot p_{N_2} \\ 1000-2348 \quad -249530 + 87,08T \quad -26066/T + 9,036 \quad (29.6)$$

Для константы атомизации молекул BN по уравнению

$$lgK'_{BN} = lgp_B^\circ + 0,5lgK'_{N_2} - lg(p_{BN}/a_B \cdot p_{N_2}^\circ)$$

для интервала 1000—2000 К получим:

$$lgK'_{BN} = -29138/T + 5,610. \quad (29.7)$$

Энергия диссоциации молекул BN по уравнению (1.35) равна  $D_0 = (19,146 \cdot 29,138 - 12700)/1000 = 545,2$  кДж/моль. В работе [21] приведены значения  $D_0 = 385 \pm 42$  кДж/моль, ошибочно.

Термодинамические константы системы B—N и параметры газовой фазы над системой BN—B представлены в табл. 29.1.

Газовая фаза над системой BN—B в интервале 298—3000 К содержит только  $N_2$ . Температура кипения системы 2833 К.

## 2. СИСТЕМА Al—N

Температура плавления алюминия составляет 933,6 [28] или 933,25 К [39], температура кипения 2793 К [28]. Для насыщенного пара алюминия получены уравнения:

$$T, K \quad 298-933,6 \quad 933,6-2793 \\ lgp_{Al}^\circ \quad -17107/T + 6,855 \quad -16078/T + 5,754 \quad (29.8)$$

В насыщенном паре алюминия содержатся и молекулы  $Al_2$ . Энергия диссоциации  $Al_2$  равна  $D_0 = 184 \pm 42$  кДж/моль [21].

Для константы атомизации  $Al_2$  получим:  $lgK'_{Al_2} = -10227/T + 5,265$ . Концентрация молекул  $Al_2$  в насыщенном паре при температуре кипения алюминия составит 2,5%. При наличии  $Al_2$  в насыщенном паре суммарное давление паров алюминия, равное 1 атм, получим при 2789 К, т. е. только на 4 К ниже.

Энергию Гиббса образования нитрида AlN в конденсированном и газообразном состояниях по данным [19] получим:

$$T, K \quad 298-933 \quad 933-2793 \\ \Delta G_T^\circ(AlN) \quad -318612 + 105,98T \quad -327190 + 115,35T \quad (29.9) \\ lga_{Al}^\circ \cdot p_{N_2} \quad -33282/T + 11,071 \quad -34178/T + 12,050$$

ТАБЛИЦА 29.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ Al—N  
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ AlN—Al

Параметры	Температура, К							
	298	500	933,6	1000	1500	2000	2500	2723
Система Al—N								
$-\lg p_{Al}^0$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,886	2,226	0,659	0,151
$-\lg K'_{Al_2}$	29,037	15,189	5,689	4,962	1,553	-0,152	-1,174	-1,509
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	92,686	46,586	43,064	26,439	18,096	13,075	11,423
$-\lg a_{Al}^0 \cdot p_{N_2}$	100,557	55,493	24,578	22,128	10,735	5,024	1,621	0,502
$-\lg p_{AlN}^0 / a_{Al} \times$	71,654	39,757	19,957	18,412	11,253	7,674	5,526	4,823
$\times p_{N_2}^0$								
$-\lg K'_{AlN}$	58,808	29,944	14,804	13,422	6,853	3,600	1,671	1,040
Равновесие AlN—Al								
$-\lg p_{Al}^0$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,886	2,226	0,659	0,151
$-\lg p_{Al_2}^0$	72,267	31,527	17,247	15,642	7,419	4,604	2,492	1,811
$-\lg p_{N_2}$	100,557	55,493	24,548	22,128	10,735	5,024	1,621	0,502
$-\lg p_N$	130,089	74,090	35,567	32,596	18,587	11,560	7,348	5,963
$-\lg p_{AlN}^0$	121,933	67,504	32,231	29,476	16,620	10,186	6,336	5,074
$-\lg \Sigma p$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,885	2,223	0,608	-0,016
Объемный состав, %:								
Al	100,0	100,0	100,0	100,0	99,71	99,42	88,98	68,14
Al <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,29	0,42	1,31	1,49
N <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0,16	9,71	30,37

$$\Delta G_T^{\circ}(\text{AlN}_T) \quad 435590-82,34T \quad 411175-56,17T \quad (29.10)$$

$$\lg(p_{\text{AlN}}/a_{\text{Al}} \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}) = -22750/T + 4,301 \quad -21476/T + 2,934$$

Для константы атомизации молекул AlN по уравнению

$$\lg K'_{\text{AlN}} = \lg p_{\text{Al}}^{\circ} + \frac{1}{2} \lg K'_{\text{N}_2} - \lg(p_{\text{AlN}}/a_{\text{Al}} \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2})$$

в интервале 1000—2793 К получим:

$$\lg K'_{\text{AlN}} = -19\,570/T + 6,126. \quad (29.11)$$

Энергия атомизации молекул AlN

$$D_0 = (19,146 \cdot 19\,570 - 11\,700)/1000 = 363 \text{ кДж/моль}$$

согласуется с данными [21]  $356 \pm 42$  кДж/моль. Для насыщенного пара AlN получим

$$\begin{array}{lll} T, \text{ К} & 298-933 & 933-2793 \\ \lg p_{\text{AlN}}^{\circ} & -39\,288/T + 9,836 & -38\,565/T + 9,089 \end{array} \quad (29.12)$$

Термодинамические константы системы Al—N и параметры газовой фазы над системой AlN—Al приведены в табл. 29.2.

В условиях равновесия системы AlN—Al до 2000 К в газовой фазе содержится только алюминий. Выше 2000 К для суммарного давления газовой фазы получим:

$$\lg \Sigma p = -16\,865/T + 6,210. \quad (29.13)$$

Температура кипения системы AlN—Al<sub>ж</sub> по уравнению (29.13) равна 2716 К. Давление алюминия существенно выше давлений азота, следовательно, диссоциация AlN является конгруэнтной. Давление алюминия при конгруэнтной диссоциации рассчитываем по уравнению без учета  $p_{\text{Al}_2}$

$$\lg p_{\text{Al}} = \frac{1}{3} (2 \lg p_{\text{Al}}^{\circ} + \lg p_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{Al}}^2 + 0,301)$$

Результаты расчета диссоциации AlN приведены в табл. 29.3.

Из табл. 29.3 следует, что в интервале 298—2723 К и несколько выше нитрид AlN диссоциирует конгруэнтно. Для компонентов газовой фазы и общего давления при диссоциации AlN получим следующие уравнения:

ТАБЛИЦА 29.3

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ AlN

Параметры	Температура, К						
	298	933,6	1000	1500	2000	2500	2723
$-\lg p_{\text{Al}}$	67,187	15,738	14,144	6,735	3,058	0,879	0,168
$-\lg p_{\text{N}_2}$	67,488	16,039	14,445	7,036	3,359	1,172	0,452
$-\lg p_{\text{N}}$	113,554	31,313	28,755	16,738	10,728	7,124	5,937
$-\lg p_{\text{AlN}}$	121,933	32,231	29,476	16,620	10,186	6,336	5,074
$-\lg p_{\text{Al}_2}$	105,337	25,787	23,326	11,917	6,268	2,932	1,845
$-\lg \Sigma p$	67,011	15,562	13,968	6,559	2,882	0,698	—0,020
$-\lg a_{\text{Al}}$	16,535	4,270	3,342	1,849	0,832	0,220	0,017

$$\begin{array}{lll} T, \text{ К} & 298-933,6 & 933,6-2723 \\ \lg p_{\text{Al}} & -22\,537/T + 8,402 & -22\,120/T + 7,955 \\ \lg p_{\text{N}_2} & -22\,537/T + 8,101 & -22\,120/T + 7,654 \\ \lg p_{\text{Al}_2} & -34\,846/T + 11,537 & -34\,014/T + 10,646 \\ \lg p_{\text{AlN}}^{\circ} & -39\,293/T + 9,857 & -38\,582/T + 9,095 \\ \lg \Sigma p & -22\,537/T + 8,578 & -22\,137/T + 8,150 \\ \lg a_{\text{Al}} & -5373/T + 1,485 & -6042/T + 2,202 \end{array} \quad (29.14)$$

$$(29.15)$$

Температура кипения системы по уравнению (29.14) 2716 К согласуется с данными работы [27], в которой указано, что AlN сублимирует при 2723 К. Активность алюминия по уравнению (29.15) достигает 1 практически при той же температуре 2743 К.

### 3. СИСТЕМЫ Ga—N, In—N, Tl—N

Галлий, индий и таллий образуют с азотом малопрочные соединения типа MeN.

В насыщенных парах этих элементов нитриды с атомами возможно образование молекул Ga<sub>2</sub> ( $D_0 = 134 \pm 20$  кДж/моль); In<sub>2</sub> ( $D_0 = 81,6 \pm 10$  кДж/моль) и Tl<sub>2</sub> ( $D_0 = 58,6$  кДж/моль).

Температуры плавления составляют: галлия 302,90; 302,94; индия 429,76; 429,78 и таллия 577 К по данным [39], [25]. Температуры кипения составляют: галлия 2478; индия 2346, 2297 и таллия 1746, 1748 по данным [39] и [25].

Для давления насыщенного пара получены уравнения:

$$\begin{array}{lll} T, \text{ К} & 298-302,94 & 302,94-1000 & 1000-2478 \\ \lg p_{\text{Ga}}^{\circ} & -14\,246/T + 6,639 & -13\,985/T + 5,777 & -13\,761/T + 5,553 \end{array} \quad (29.16)$$

$$\begin{array}{lll} T, \text{ К} & 298-429,784 & 429,784-1000 & 1000-2346 \\ \lg p_{\text{In}}^{\circ} & -12\,399/T + 5,928 & -12\,087/T + 5,202 & -12\,000/T + 5,115 \end{array} \quad (29.17)$$

$$\begin{array}{lll} T, \text{ К} & 298-577 & 577-1000 & 1000-1746 \\ \lg p_{\text{Tl}}^{\circ} & -9451/T + 6,099 & -8927/T + 5,191 & -8744/T + 5,008 \end{array} \quad (29.18)$$

Для констант атомизации молекул в парах в интервале 1000—3000 К получены следующие уравнения:

$$\lg K_{\text{Ga}_2} = -(7600 \pm 1100)/T + 5,152; \quad (29.19)$$

$$\lg K_{\text{In}_2} = -(4879 \pm 550)/T + 5,035; \quad (29.20)$$

$$\lg K_{\text{Tl}_2} = -(3670 \pm 500)/T + 4,983. \quad (29.21)$$

Расчет давлений молекулярных паров в насыщенном паре при температурах кипения рассматриваемых элементов показывает, что концентрация этих паров  $< 1\%$ . Следовательно, наличие молекулярных паров не может существенно изменять (понижать) температуры кипения. Только для галлия это изменение оценивается наибольшей величиной  $\sim 3$  К.

Галлий образует нитрид GaN. В работе [27] по данным [5, 7, 91, 93], часть из которых экспериментально выполнены в 1936 г., утверждается, что GaN сублимирует без диссоциации при температурах  $> 1073$  К. Для давления азота при диссоциации GaN в работе [93] приведена.



$$\lg p_{N_2} = -14\,470/T + 10,82 \quad (1173-1873 \text{ K}). \quad (29.22)$$

Для реакции  $Ga_{ж} + 1/2 N_2 = GaN$  получено

$$\Delta G_T^\circ = -109\,790 + 103,34T \quad (1173-1873 \text{ K}). \quad (29.23)$$

Уравнения (29.22) и (29.23) одного и того же автора [93] не согласованы, потому что должно выполняться соотношение  $2\Delta G_T^\circ = RT \ln p_{N_2}$ , если диссоциация происходит по реакции с образованием конденсированной фазы  $Ga_{ж}$ . Если считать правильным уравнение (29.23) для  $\Delta G_T^\circ$ , то для  $p_{N_2}$  при диссоциации получим

$$\lg p_{N_2} = -11\,470/T + 10,80. \quad (29.24)$$

По-видимому, в уравнении (29.22) допущена опечатка. Температура разложения  $GaN$  по уравнению (29.24) составит 1062 К. Давление насыщенного пара галлия при этой температуре составит  $3,9 \cdot 10^{-8}$  атм.

Предположение о сублимации нитрида галлия ошибочно. Энергия диссоциации  $GaN$  для обеспечения этого свойства при указанной температуре должна составлять 680 кДж/моль, тогда как по экстраполяции в группе она оценивается равной  $\sim 250$  кДж/моль.

Из изложенного следует, что нитрид галлия  $GaN$  диссоциирует по реакции  $2GaN = 2Ga_{ж} + N_2$  с температурой кипения ( $p_{N_2} = 1$  атм)  $\sim 1060$  К.

Для нитрида индия в работе [27] по данным [94] в интервале 783—863 К для реакции  $In + 1/2 N_2 = InN$  получено:

$$\Delta G_T^\circ = -136\,400 + 128,03T. \quad (29.25)$$

При температуре  $> 430$  К индий находится в жидком состоянии.

Для константы образования нитрида индия из уравнения (29.25) получим:

$$\lg (p_{N_2} \cdot a_{In}^2) = -14\,248/T + 13,374. \quad (29.26)$$

Учитывая давление насыщенного пара индия получим:

$$\lg (p_{N_2} / p_{In}^2) = -2161/T + 8,172. \quad (29.27)$$

Из уравнения (29.27) следует, что давление азота в рассматриваемом интервале температур более чем в  $10^5$  раз выше давления насыщенного пара индия и, следовательно, нитрид диссоциирует по реакции:  $2InN = 2In_{ж} + N_2$ . Температура кипения  $InN$  ( $p_{N_2} = 1$  атм) составляет 1065 К.

Давление насыщенного пара индия при этой температуре равно  $7 \cdot 10^{-7}$  атм. Данные о растворимости азота в галлии и индии отсутствуют [27].

Азот в таллии до 873 К не растворяется [27]. Установлены нестабильные соединения  $TiN$  и  $Ti_3N$ .  $TiN$  образуется в электрической дуге между электродами из таллия.

## Глава 30

### СИСТЕМЫ ФОСФОРА И СЕРЫ С АЗОТОМ

#### 1. СИСТЕМА P—N

Азот с фосфором образует конденсированные соединения  $PN$  и  $P_3N_5$  и газообразное  $PN$ . В паровой фазе фосфора содержатся молекулы  $P_4$ ,  $P_2$ ,  $P$  и атомы фосфора при высоких температурах. Термодинамические кон-

станты фосфора по данным разных авторов существенно различаются. Конденсированная фаза фосфора наиболее стабильна (красный фосфор). Для реакций возгонки фосфора по данным [24] получено:

$$4P_{кр} = P_4; \Delta G_T^\circ = 126\,055 - 179,49T \quad (289-702 \text{ K});$$

$$\lg p_{P_4} = -6584/T + 9,375; \quad (30.1)$$

$$4P_{бел} = P_4; \Delta G_T^\circ = 53\,320 - 96,94T \quad (298-550 \text{ K});$$

$$\lg p_{P_4} = -2785/T + 5,064. \quad (30.2)$$

Температура кипения красного фосфора 702 К, а белого фосфора 550 К [39]. Для констант атомизации молекул фосфора по данным [28]:

$$T, \text{ K} \quad \begin{matrix} 298-702 & 702-2000 & 2000-3000 \end{matrix}$$

$$\lg K'_{P_4} \quad \begin{matrix} -25\,630/T + 5,927 & -25\,825/T + 6,142 & -26\,130/T + 6,294 \end{matrix}$$

$$\lg K'_{P_2} \quad \begin{matrix} -38\,665/T + 11,976 & -38\,765/T + 12,114 & -38\,880/T + 12,171 \end{matrix}$$

$$\lg K'_P \quad \begin{matrix} -63\,108/T + 19,724 & -63\,245/T + 19,912 & -63\,390/T + 19,984 \end{matrix}$$

Давление одно- и двухатомного фосфора в насыщенном паре над красным фосфором рассчитано по уравнениям:

$$\lg p_P^\circ = \frac{1}{4} (\lg p_{P_4}^\circ + \lg K'_{P_4}) = -17\,243/T + 7,275 \quad (298-702 \text{ K}); \quad (30.3)$$

$$\lg p_{P_2}^\circ = 2 \lg p_P^\circ - \lg K'_{P_2} = -9216/T + 8,623 \quad (298-702 \text{ K}); \quad (30.4)$$

$$\lg p_{P_4}^\circ = 3 \lg p_P^\circ - \lg K'_{P_4} = -13\,064/T + 9,849 \quad (298-702 \text{ K}). \quad (30.5)$$

Для константы атомизации газообразного соединения  $PN$  по данным [28] получено:

$$T, \text{ K} \quad \begin{matrix} 298-702 & 702-2000 & 2000-3000 \end{matrix}$$

$$\lg K'_{PN} \quad \begin{matrix} -32\,345/T + 5,769 & -32\,636/T + 6,157 & -32\,958/T + 6,318 \end{matrix} \quad (30.6)$$

Для конденсированной фазы  $P_3N_5$  по данным [19] получено:

$$3P_{кр} + 5/2 N_2 = P_3N_5; \Delta G_T^\circ = -265\,316 + 354,13T \quad (298-700 \text{ K});$$

$$\lg a_P^3 \cdot p_{N_2}^{5/2} = -13\,858/T + 18,497. \quad (30.7)$$

Термодинамические константы системы P—N приведены в табл. 30.1.

Состав насыщенного пара фосфора, приведенный в табл. 30.1, соответствует равновесию с красным фосфором.

ТАБЛИЦА 30.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ P—N

Параметры	Температура, К							
	298	550	702	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg p_{P_4}^\circ (\text{кр})$	12,708	2,596	0,000	—	—	—	—	—
$-\lg p_{P_4}^\circ (\text{бел})$	4,277	0,000	—	—	—	—	—	—
$-\lg p_P^\circ$	51,161	24,403	17,544	—	—	—	—	—
$-\lg p_{P_2}^\circ$	22,288	8,133	4,505	—	—	—	—	—
$-\lg p_{P_3}^\circ$	33,968	13,874	8,761	—	—	—	—	—
$-\lg K'_{P_2}$	80,037	40,673	30,583	19,703	11,094	6,771	4,164	2,416
$-\lg K'_{P_4}$	117,706	58,324	43,102	26,657	13,734	7,259	3,386	0,789

Продолжение табл. 30.1

Параметры	Температура, К							
	298	550	702	1000	1500	2500	2000	3000
$-\lg K_{P_4}$	191,941	95,018	70,173	43,340	22,257	11,711	5,378	1,146
$-\lg K_{PN}$	102,718	53,040	40,320	26,503	15,623	10,161	6,871	4,668
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	83,638	64,162	43,064	26,439	18,096	13,075	9,719
$-\lg a_{P_4}^{1/2} \cdot p_{N_2}$	11,192	2,679	0,497	—	—	—	—	—

В табл. 30.2 приведены параметры газовой фазы фосфора при температурах выше точки кипения красного фосфора. Двухатомные молекулы фосфора становятся основным компонентом при  $\geq 1500$  К. Однако при 700—1400 К основным компонентом являются четырехатомные молекулы фосфора.

При диссоциации  $P_3N_5$  основными компонентами газовой фазы могут быть только  $P_4$  (г) и  $N_2$ . Для константы диссоциации по данным [19] на 1 моль  $N_2$  получим:

$$\lg a_{P_4}^{1/2} \cdot p_{N_2} = -5543/T + 7,399 \quad (298-702 \text{ К}). \quad (30.8)$$

Активность фосфора выразим через  $(p_{P_4}/p_{P_4}^\circ)^{1/4} = a_P$ , тогда, подставляя в уравнение (30.8), получим:

$$\lg p_{P_4}^{3/4} \cdot p_{N_2} = -7518/T + 10,212. \quad (30.9)$$

При конгруэнтной диссоциации  $P_3N_5$ , учитывая только  $P_4$  и  $N_2$ , получим  $p_{N_2} = \frac{10}{3} p_{P_4}$ . После подстановки в уравнение (30.9) получим:

$$\lg p_{P_4} = -5783/T + 7,454. \quad (30.10)$$

ТАБЛИЦА 30.2

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ФОСФОРА ПРИ  $\Sigma p = 1$  АТМ

Параметры	Температура, К					
	702	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg p_{P_4}$	0,000	0,004	0,387	1,845	2,958	3,742
$-\lg p_{P_3}$	8,761	5,861	3,249	2,908	2,866	2,877
$-\lg p_{P_2}$	4,505	1,969	0,228	0,007	0,004	0,028
$-\lg p_P$	17,544	10,836	5,661	3,389	2,084	1,222
Объемный состав, %:						
$P_4$	100,0	98,93	40,93	1,43	0,11	0,02
$P_3$	—	—	0,06	0,12	0,13	0,13
$P_2$	—	1,07	59,01	98,41	98,94	93,85
$P$	—	—	—	0,04	0,82	6,00
$n_{\text{ср}}$	4,0	3,97	2,82	2,03	2,00	1,94

Учитывая уравнение (30.2) для насыщенного пара в виде  $P_4$  для активности фосфора в продуктах диссоциации, получим:

$$\lg a_P = 200/T - 0,48 \quad (298-702 \text{ К}). \quad (30.11)$$

ТАБЛИЦА 30.3

ДИССОЦИАЦИЯ  $P_3N_5$  И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД СИСТЕМОЙ  $P_3N_5-N_2$ 

Параметры	Температура, К							
	298	417	550	702	298	417	550	702
<b>Диссоциация <math>P_3N_5</math></b>								
$-\lg a_P$	0,00	0,00	0,116	0,195	9,327	4,911	2,223	0,414
$-\lg p_P$	51,161	34,107	24,219	17,739	60,488	39,018	26,636	17,958
$-\lg p_{P_2}$	22,288	13,478	8,365	4,895	40,938	23,300	12,598	5,333
$-\lg p_{P_3}$	33,968	21,480	14,222	9,346	63,758	36,213	21,584	10,722
$-\lg p_{P_4}$	12,708	6,414	3,060	0,780	50,011	26,058	11,526	1,659
$-\lg p_{N_2}$	11,192	5,892	2,538	0,258	0,00	0,00	0,00	0,009
$-\lg p_N$	85,406	59,090	43,088	32,210	79,810	56,144	41,819	32,085
$-\lg p_{PN}$	33,849	21,400	14,267	9,629	37,580	23,365	15,415	9,723
$-\lg \Sigma p$	11,179	5,778	2,424	0,144	0,00	0,00	0,00	0,00
Объемный состав, %:								
$N_2$	97,04	77	77	77	100,0	100,0	100,0	97,85
$P_4$	2,96	23	23	23	—	—	—	2,15
$(N/P)$	16,4	5/3	5/3	5/3	—37,980*	—23,14*	—11,207*	—1,357*
* $\lg (N/P)$ .								
<b>Система <math>P_3N_5-N_2</math> (<math>\Sigma p = 1</math> атм)</b>								
$-\lg a_P$	0,00	0,00	0,116	0,195	9,327	4,911	2,223	0,414
$-\lg p_P$	51,161	34,107	24,219	17,739	60,488	39,018	26,636	17,958
$-\lg p_{P_2}$	22,288	13,478	8,365	4,895	40,938	23,300	12,598	5,333
$-\lg p_{P_3}$	33,968	21,480	14,222	9,346	63,758	36,213	21,584	10,722
$-\lg p_{P_4}$	12,708	6,414	3,060	0,780	50,011	26,058	11,526	1,659
$-\lg p_{N_2}$	11,192	5,892	2,538	0,258	0,00	0,00	0,00	0,009
$-\lg p_N$	85,406	59,090	43,088	32,210	79,810	56,144	41,819	32,085
$-\lg p_{PN}$	33,849	21,400	14,267	9,629	37,580	23,365	15,415	9,723
$-\lg \Sigma p$	11,179	5,778	2,424	0,144	0,00	0,00	0,00	0,00
Объемный состав, %:								
$N_2$	97,04	77	77	77	100,0	100,0	100,0	97,85
$P_4$	2,96	23	23	23	—	—	—	2,15
$(N/P)$	16,4	5/3	5/3	5/3	—37,980*	—23,14*	—11,207*	—1,357*

В соответствии с уравнением (30.11) активность фосфора в продуктах диссоциации при температурах  $<417\text{ К}>1$ , а при температурах  $>417\text{ К}$  активность фосфора  $<1$ . Следовательно, в условиях вакуума при температурах  $>417\text{ К}$  диссоциация  $\text{P}_3\text{N}_5$  конгруэнтна.

В табл. 30.3 приведены параметры газовой фазы над  $\text{P}_3\text{N}_5$  в условиях вакуума и в атмосфере азота.

Для суммарного давления газовой фазы при конгруэнтной диссоциации  $\text{P}_3\text{N}_5$  в интервале  $417\text{—}702\text{ К}$  получим:

$$\lg \Sigma p = -5787/T + 8,099. \quad (30.12)$$

Температура кипения  $\text{P}_3\text{N}_5$  равна  $714\text{ К}$ , т. е. только на  $12\text{ К}$  выше температуры кипения фосфора. Концентрация  $\text{PN}$  в газовой фазе над  $\text{P}_3\text{N}_5$

$$\lg p_{\text{PN}} = -12\,090/T + 7,594$$

существенно ниже концентрации основных компонентов газовой фазы  $\text{P}_4$  и  $\text{N}_2$ . Мышьак и сурьма образуют в газовой фазе соединения  $\text{AsN}$  и  $\text{SbN}$ . Тепловые эффекты образования этих соединений из компонентов в стандартных состояниях более положительны, чем для фосфора. Для  $\text{AsN}$  величина  $\Delta H_{f,298}^\circ$  равна  $196,3$  и для  $\text{SbN}$   $266,4\text{ кДж/моль}$ . Учитывая тепловые эффекты атомизации мышьяка и сурьмы и половину теплового эффекта атомизации азота, для энергии атомизации газообразных нитридов, получим:

$$D_0(\text{AsN}_r) = \Delta H_{s,0}^\circ(\text{As}) + \frac{1}{2}D_0(\text{N}_2) + \Delta H_{f,0}^\circ(\text{AsN}_r) = 287,34 + 470,82 -$$

$$-196,3 = 561,86\text{ кДж/моль};$$

$$D_0(\text{SbN}_r) = \Delta H_{s,0}^\circ(\text{Sb}) + \frac{1}{2}D_0(\text{N}_2) + \Delta H_{f,0}^\circ(\text{SbN}_r) = 264,23 + 470,82 - 266,4 =$$

$$= 468,65\text{ кДж/моль}.$$

Эти энергии атомизации нитридов меньше, чем для  $\text{PN}$ . Поскольку концентрация  $\text{PN}$  в газовой фазе (см. табл. 30.3) очень низка (следы), то образование нитридов мышьяка и сурьмы еще менее вероятно.

## 2. СИСТЕМА S—N

В системе S—N установлено образование одного газообразного соединения  $\text{SN}$ . Однако сера в газовой фазе образует ряд молекул  $\text{S}_n$  при  $n=1\div 8$ . Термодинамические константы системы S—N приведены в табл. 30.4 и 30.5.

Для констант атомизации  $K'_{\text{SN}}$  и  $K'_{\text{S}_2}$  по данным [28] получим:

$T, \text{ К}$	298—1000	1000—2000	2000—3000
$\lg K'_{\text{SN}}$	$-25\,320/T + 5,567$	$-25\,638/T + 5,885$	$-25\,902/T + 6,017$
$\lg K'_{\text{S}_2}$	$-22\,349/T + 6,030$	$-22\,638/T + 6,319$	$-22\,788/T + 6,394$

Учитывая константу диссоциации  $\text{N}_2$  для реакции образования  $\text{SN}_r$ :  $\frac{1}{2}\text{S}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{SN}_r$  по уравнению:

$$\lg [p_{\text{SN}}/(p_{\text{S}_2}p_{\text{N}_2})^{1/2}] = \frac{1}{2}\lg K'_{\text{N}_2} + \frac{1}{2}\lg K'_{\text{S}_2} -$$

$$-\lg K'_{\text{SN}} = \lg K_1$$

получим:

$T, \text{ К}$	298—1000	1000—2000	2000—3000
$\lg K_1$	$-10\,612/T + 0,673$	$-10\,649/T + 0,711$	$-10\,623/T + 0,698$

ТАБЛИЦА 30.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ S—N [28]

Параметры	Температура, К							
	298	388,36	700	1000	1300	1500	2000	3000
$-\lg p_{\text{S}}$	44,448	30,177	13,825	7,797	4,591	—	—	—
$-\lg K'_{\text{S}_2}$	68,929	51,589	25,960	16,319	11,106	8,783	5,000	1,202
$-\lg K'_{\text{S}_3}$	108,464	80,438	39,037	23,478	15,072	11,327	5,224	—0,917
$-\lg K'_{\text{S}_4}$	150,658	111,034	52,546	30,604	18,770	13,506	4,944	—3,654
$-\lg K'_{\text{S}_5}$	194,714	143,357	67,615	39,264	23,956	17,163	6,129	—4,902
$-\lg K'_{\text{S}_6}$	239,524	175,920	82,179	47,094	28,208	19,819	6,203	—7,388
$-\lg K'_{\text{S}_7}$	280,471	205,874	95,956	54,837	32,713	22,890	6,952	—8,938
$-\lg K'_{\text{S}_8}$	322,917	236,739	109,784	62,309	36,773	25,439	7,055	—11,259
$-\lg K'_{\text{N}_2}$	159,620	121,124	64,364	43,064	31,562	26,439	18,096	9,719
$-\lg K'_{\text{SN}}$	79,357	59,699	30,668	19,753	13,852	11,222	6,934	2,617

ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СЕРЫ НАД  $S_{\text{конд}}$  ДО  $T_{\text{кип}}(S)$   
И ВЫШЕ ПРИ  $p_{S_2}=1$  АТМ

Параметры	Температура, К							
	298	388,36	700	1000	1300	1500	2000	3000
$-\lg p_S$	41,448	30,177	13,825	7,797	5,553	4,392	2,500	0,601
$-\lg p_{S_2}$	13,967	8,765	1,690	-0,725	0,00	0,00	0,00	0,00
$-\lg p_{S_3}$	15,880	10,093	2,438	-0,087	1,587	1,848	2,276	2,720
$-\lg p_{S_4}$	15,134	9,674	2,754	0,584	3,442	4,060	5,056	6,058
$-\lg p_{S_5}$	12,526	7,528	1,510	-0,256	3,809	4,765	6,371	7,907
$-\lg p_{S_6}$	9,164	5,142	0,771	-0,312	5,110	6,530	8,797	10,994
$-\lg p_{S_7}$	9,665	5,365	0,819	-0,258	6,158	7,851	10,548	13,145
$-\lg p_{S_8}$	8,667	4,677	0,816	0,067	7,651	9,693	12,945	16,065
$-\lg \Sigma p_{S_i}$	8,515	4,487	0,275	-1,124	-0,011	-0,006	-0,004	-0,098
Объемный состав, %:								
$S$	—	—	—	—	—	0,004	0,32	20,01
$S_2$	—	0,005	3,84	39,88	97,43	98,59	99,16	79,84
$S_3$	—	—	0,68	9,18	2,52	1,40	0,52	0,15
$S_4$	—	—	0,34	1,96	0,03	0,009	—	—
$S_5$	—	—	5,82	13,54	0,02	0,002	—	—
$S_6$	0,01	0,09	31,93	15,40	—	—	—	—
$S_7$	22,44	22,12	28,59	13,60	—	—	—	—
$S_8$	7,08	13,24	28,80	6,44	—	—	—	—
$n_S$	70,47	64,54	6,62	4,22	2,03	2,014	2,00	1,80
	7,48	7,42						

Изменение энергии Гиббса при образовании  $SN_r$  из компонентов  $S_2$  и  $N_2$  получим:

$T, K$	298—1000	1000—2000	2000—3000
$\Delta G_r^\circ$	203 180—12,89T	203 885—13,61T	203 390—13,36T

В атмосфере азота ( $p_{N_2}=1$  атм) для давления  $p_{SN}$  в равновесии с серой в конденсированном состоянии получим:

$$\lg p_{SN} = -15 353/T + 6,594 \quad (298-738 K).$$

Для параметров газовой фазы насыщенного пара серы по табл. 30.5 получены данные, приведенные ниже:

$T, K$	298—388,36	388,36—700
$\lg \Sigma p_{S_i}$	-5170/T+8,826	-3674/T+4,974
$\lg p_S^\circ$	-14 467/T+7,074	-14 264/T+6,553
$\lg p_{S_2}^\circ$	-6677/T+8,428	-6172/T+7,127
$\lg p_{S_3}^\circ$	-7428/T+9,034	-6678/T+7,102
$\lg p_{S_4}^\circ$	-7008/T+8,372	-6037/T+5,870
$\lg p_{S_5}^\circ$	-6415/T+8,991	-5250/T+5,990
$\lg p_{S_6}^\circ$	-5162/T+8,151	-3813/T+4,676
$\lg p_{S_7}^\circ$	-5519/T+8,847	-3966/T+4,846
$\lg p_{S_8}^\circ$	-5121/T+8,510	-3368/T+3,996

Температура кипения серы 738 К. Давление SN при этой температуре состоит  $10^{-14,2}$  атм. При высоких температурах в газовой фазе  $S_2-N_2$  при  $p_{S_2}=p_{N_2}=0,5$  атм концентрация SN может достигать лишь  $\sim 0,1\%$ .

Данные о нитридах селена, теллура и полония отсутствуют. Однако, учитывая закономерности для этих компонентов в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева, можно полагать, что эти элементы нитридов не образуют.

## Глава 31

## СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОИДОВ С АЗОТОМ

### 1. СИСТЕМА F—N

Азот и фтор образуют ряд газообразных соединений:  $NF$ ,  $NF_2$ ,  $NF_3$ ,  $N_2F_2$ ,  $N_2F_4$  в цис- и транс-форме,  $N_2F_4$  в гош- и транс-формах [28]. Термодинамические константы фторидов азота приведены в табл. 31.1.

Константы атомизации молекул фтористого азота в табл. 31.1 приведены по данным [28]. В табл. 31.1 приведены также константы образования этих же молекул из компонентов в стандартных состояниях ( $N_2$  и  $F_2$ ) по данным работы [19]. По этим данным и константам атомизации компонентов  $N_2$  и  $F_2$  в стандартных состояниях рассчитаны для сопоставления константы атомизации молекул. Расчеты приведены по следующим уравнениям:

$$\lg K_{NF} = 1/2(\lg K'_{N_2} + \lg K'_{F_2}) - \lg K'_{NF};$$

$$\lg K_{NF_2} = \lg K'_{F_2} + \frac{1}{2} \lg K'_{N_2} - \lg K'_{NF_2}; \quad (31.1)$$

$$\lg K_{N_2F_2} = \lg K'_{F_2} + \lg K'_{N_2} - \lg K'_{N_2F_2};$$

$$\lg K_{N_2F_4} = 2\lg K'_{F_2} + \lg K'_{N_2} - \lg K'_{N_2F_4}.$$

Параметры	Температура, К					lg K = -A/T + B		Библиографический источник
	298	500	1000	1500	2000	A	B	
-lg K'F <sub>2</sub>	21,872	10,551	2,038	-0,851	-2,311	8473	6,578	[28]
-lg K'N <sub>2</sub>	159,620	92,686	43,064	26,439	18,096	49 588	6,698	[28]
-lg K'NF	46,352	25,481	9,915	4,468	2,024	15 532	5,742	[28]
-lg K'NF	42,669	25,060	12,035	7,682	5,501	13 023	1,011	[19]
-lg K'NF	48,077	26,578	10,516	5,112	2,391	16 008	5,613	[19, 28]
-lg K'NF <sub>2</sub>	93,053	50,697	19,168	8,578	3,258	31 463	12,473	[28]
-lg K'NF <sub>2</sub>	9,942	6,973	4,784	4,042	3,666	2199	-2,566	[19]
-lg K'NF <sub>2</sub>	91,740	49,921	18,786	8,326	3,071	31 068	12,463	[19, 28]
-lg K'NF <sub>3</sub>	128,362	68,598	24,184	9,329	1,901	44 310	20,254	[28]
-lg K'N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	163,936	90,102	35,301	16,964	7,781	54 714	19,576	[28]
-lg K'N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> цис	163,906	90,036	35,188	16,830	7,635	54 755	19,743	[28]
-lg K'N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> транс	162,751	89,250	34,663	16,390	7,237	54 490	20,008	[28]
-lg K'N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> цис	21,046	14,232	10,662	9,417	8,763	3603	-6,962	[19]
-lg K'N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> транс	19,096	15,379	11,124	9,650	8,882	4280	-6,742	[19]
-lg K'N <sub>2</sub> F <sub>2</sub> цис	162,447	89,005	34,440	16,171	7,022	54 458	20,207	[19, 28]
-lg K'N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	192,534	101,450	33,894	11,351	0,097	67 427	33,517	[28]
-lg K'N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	13,985	14,606	14,944	14,907	14,811	-407	-15,351*	[19]
-lg K'N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	189,379	99,182	32,196	9,830	-1,377	66 838	34,796	[19, 28]

\* T = 298 + 1000 К.

Константы атомизации, рассчитанные по уравнениям (31.1), согласуются с табличными данными работы [28] в пределах их точности. Константы атомизации для дифторида-диазота N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> цис- и транс-молекул и транс- и гош-молекул тетрафторида-диазота имеют небольшие различия. Анализ газовой фазы системы N<sub>2</sub>-F<sub>2</sub> рассмотрен для суммарного давления  $\Sigma p = 1$  атм при соотношении F/N=3.

Балансовое уравнение для этих условий имеет вид:

$$2p_{F_2} + p_F = 3p_N + 6p_{N_2} + 2p_{NF} + p_{NF_2} + 4p_{N_2F_2} + 2p_{N_2F_4}.$$

Учитывая, что  $p_N = p_{NF_3} \cdot K'_{NF_3}/p_F^3 = A/p_F^3$ , получим:

$$\frac{2}{K'_{F_2}} p_F^8 + p_F^7 = \frac{6A^2}{K'_{N_2}} + \frac{4A^2}{K'_{N_2F_2}} p_F^2 + 3Ap_F^3 + 2A \left( \frac{1}{K'_{NF}} + \frac{A}{K'_{N_2F_4}} \right) p_F^4 + \frac{A}{K'_{NF_2}} p_F^5. \quad (31.2)$$

Если степень диссоциации NF<sub>3</sub> при низких и умеренных температурах мала, то в качестве первого приближения можно принять  $p_{NF_3} = 1$  атм и, учитывая только  $p_{N_2}$  и  $p_{F_2}$ , получим:

$$\lg p_F \approx \frac{1}{4} \lg K'_{NF_3} + \frac{1}{8} (\lg K'_{F_2} + \lg K'_{N_2}) + \frac{1}{4} \lg 3. \quad (31.3)$$

При заметной степени диссоциации NF<sub>3</sub> учитывают  $p_{NF_3}$  и при заметной диссоциации F<sub>2</sub> учитывают  $p_F$ .

При высокой степени диссоциации NF<sub>3</sub> в качестве первого приближения учитывают уравнения:  $p_{N_2} + p_{F_2} + p_F \approx \Sigma p$ ;  $p_{N_2} = 1/3 p_{F_2} + 1/6 p_F$ , откуда  $1/3 p_{F_2} + 1/6 p_F = \Sigma p$ ;  $\frac{4}{3K'_{F_2}} p_F^2 + \frac{1}{6} p_F - \Sigma p \approx 0$ . (31.4)

Предварительные решения при помощи уравнений (31.3) или (31.4) можно уточнить при учете других компонентов. Результаты расчетов состава газовой фазы N<sub>2</sub>-F<sub>2</sub> при суммарном давлении 1 атм приведены в табл. 31.2, из которой следует, что основным соединением в системе N<sub>2</sub>-F<sub>2</sub> при температуре до ~1200 К является трифторид азота NF<sub>3</sub>, другие фторидноазотные соединения при нормальном давлении почти не образуются. Трифторид азота диссоциирует на фтор и молекулярный азот. Степень диссоциации приближенно описывается уравнением:

$$\lg \alpha = -3333/T + 3,252. \quad (31.5)$$

## 2. СИСТЕМА Cl-N

В системе N<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> образуются газообразные соединения NCl, NCl<sub>2</sub>, NCl<sub>3</sub>. Таблицы термодинамических констант отсутствуют, известны энергии атомизации [21] 259, 539 и 920 кДж/моль соответственно, по которым вычисляем уравнения для констант атомизации:

$$\lg K'_{ClN} = -14 190/T + 5,43; \quad (31.6)$$

$$\lg K'_{NCl_2} = -29 310/T + 12,03; \quad (31.7)$$

$$\lg K'_{NCl_3} = -49 645/T + 18,77. \quad (31.8)$$

В табл. 31.3 приведены константы атомизации и состава газовой фазы системы N<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> при суммарном давлении газовой фазы  $\Sigma p = 1$  атм и отношении [Cl/N]=3. Метод расчета аналогичен приведенному выше для системы N<sub>2</sub>-F<sub>2</sub>.

ТАБЛИЦА 31.2

ГАЗОВАЯ ФАЗА  $N_2-F_2$  ПРИ  $\Sigma p=1$  АТМ И  $[F/N]=3$ 

Параметры	Температура, К			
	298	500	1000	1500
$-\lg p_F$	14,812	6,823	1,124	0,117
$-\lg p_{F_2}$	7,752	3,095	0,210	1,086
$-\lg p_N$	83,926	48,129	21,863	13,626
$-\lg p_{N_2}$	8,230	3,572	0,662	0,812
$-\lg p_{NF}$	52,376	29,531	13,072	9,075
$-\lg p_{NF_2}$	20,497	11,078	4,943	5,282
$-\lg p_{NF_3}$	0,000	0,000	1,051	4,648
$-\lg p_{N_2F_2}$	33,570	19,868	10,786	10,656
$-\lg p_{N_2F_4}$	34,556	22,100	14,328	16,369
$\alpha$	$1,19 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,83	0,9463
$-\lg \alpha$	7,928	3,272	0,081	0,0416
Объемный состав, %:				
F	—	—	7,53	76,38
F <sub>2</sub>	—	0,08	61,75	8,20
N <sub>2</sub>	—	0,03	21,81	15,42
NF <sub>3</sub>	100,0	99,89	8,91	0,002
NF <sub>2</sub>	—	—	0,001	—

Наиболее стабильным соединением в системе  $N_2-Cl_2$  является трихлорид азота; другие хлориды в заметных количествах не образуются. Отличием системы  $Cl_2-N_2$  от  $F_2-N_2$  является то, что энергии атомизации молекул  $Cl_2$  значительно больше энергии атомизации молекул  $F_2$ . По этой причине концентрация атомарного хлора в газовой фазе при равных температурах в системе  $Cl_2-N_2$  меньше, чем в системе  $F_2-N_2$ . Однако диссоциация  $NCl_3$  активно протекает при температурах, несколько пониженных по сравнению с диссоциацией системы  $N_2-F_2$ . Так, при 1000 К степень диссоциации  $NCl_3$  равна 93% вместо 83% для  $NF_3$ .

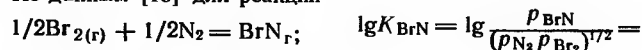
### 3. СИСТЕМЫ Br-N И I-N

В справочной литературе обычно приводятся данные об энергиях атомизации газообразных нитридов BrN и IN 280 и 160,6 кДж/моль соответственно [25]. По уравнению (1.36) для констант атомизации получим:

$$\lg K'_{NBr} = -15\,253/T + 5,437; \quad (31.9)$$

$$\lg K'_{NI} = -9056/T + 5,213. \quad (31.10)$$

По данным [19] для реакции



$$= -15\,035/T + 1,058 (298-1000 \text{ К}),$$

ТАБЛИЦА 31.3

ГАЗОВАЯ ФАЗА  $N_2-Cl_2$  ПРИ  $\Sigma p=1$  АТМ, И  $[Cl/N]=3$ 

Параметры	Температура, К						
	298	400	500	600	800	1000	1500
$-\lg K'_{Cl_2}$	36,903	26,061	19,688	15,423	10,063	6,826	4,653
$-\lg K'_{N_2}$	159,620	117,424	92,686	76,173	55,497	43,064	34,760
$-\lg K'_{NCl}$	42,163	30,045	22,950	18,220	12,308	8,760	6,395
$-\lg K'_{NCl_2}$	86,276	61,245	46,590	36,820	24,608	17,280	12,395
$-\lg K'_{NCl_3}$	147,74	105,343	80,520	63,972	43,286	30,875	22,601
$-\lg p_{Cl}$	21,526	14,856	10,947	8,348	5,192	3,484	2,393
$-\lg p_{Cl_2}$	6,169	3,651	2,205	1,272	0,321	0,143	0,131
$-\lg p_N$	83,133	60,775	47,684	38,960	28,148	21,842	17,683
$-\lg p_{N_2}$	6,646	4,126	2,682	1,747	0,798	0,620	0,606
$-\lg p_{NCl_3}$	0,000	0,000	0,0035	0,032	0,438	1,419	2,261
$-\lg p_{NCl_2}$	39,929	29,242	22,987	18,836	13,924	11,530	10,074
$-\lg p_{NCl}$	62,506	45,586	35,681	29,088	21,032	15,566	13,684
$\alpha$	0,000	0,00014	0,0042	0,037	0,466	0,927	0,989
Объемный состав, %:							
Cl	—	—	—	—	—	0,03	0,40
Cl <sub>2</sub>	—	—	0,62	5,35	47,68	71,11	74,20
N <sub>2</sub>	—	—	0,21	1,78	15,90	24,04	24,85
NCl <sub>3</sub>	100,0	100,0	99,17	92,87	36,42	3,82	0,55
							0,07

\* По данным [28]. \*\* По уравнению (31.6). \*\*\* По уравнению (31.7). \* По уравнению (31.8).

учитывая константы атомизации молекул  $\text{Br}_2$  и  $\text{N}_2$  при 298—1000 К  $\lg K'_{\text{Br}_2} = -10123/T + 5,637$  и  $\lg K'_{\text{N}_2} = -49514/T + 6,450$  и константу образования  $K'_{\text{BrN}}$  для константы атомизации нитрида брома, получим

$$\lg K'_{\text{BrN}} = 1/2 \lg K'_{\text{Br}_2} K'_{\text{N}_2} - \lg K_{\text{BrN}}, = -14\,738/T + 4,986. \quad (31.11)$$

Уравнения (31.9) и (31.11) удовлетворительно согласуются.

Трибромид азота  $\text{NBr}_3$  образуется в жидком состоянии с тепловым эффектом  $\Delta H_{f,298} = 272$  кДж/моль. Энергию атомизации молекул  $\text{NBr}_3$  с учетом  $D_0(\text{N}_2)$ ,  $\Delta H_f(\text{Br}_2)$  и оценки  $\Delta H_s(\text{NBr}_3)$  получим  $D_0 \approx 540$  кДж/моль, отсюда для константы атомизации получим:

$$\lg K'_{\text{NBr}_3} = -29\,800/T + 17,88. \quad (31.12)$$

В табл. 31.4 приведены значения констант системы  $\text{Br}_2\text{—N}_2$  и оценочные концентрации бромидов азота  $\text{NBr}$  и  $\text{NBr}_3$  в газовой фазе. Из результатов расчета по приведенным константам следует, что в рассмотренном интервале температур наиболее вероятным газообразным соединением брома с азотом является однокислотный азот, концентрация которого с повышением температуры несколько увеличивается, оставаясь очень низкой.

Трехкислотный азот образуется в кристаллическом состоянии с тепловым эффектом  $\Delta H_{f,298} = 276$  кДж/моль [25]. Тепловой эффект атомизации  $\text{Nl}_3(\text{r})$  оценивается  $\sim 430$  кДж/моль. Отсюда для константы атомизации  $\text{Nl}_3(\text{r})$  получим:

$$\lg K'_{\text{Nl}_3} = -26\,600/T + 17,74. \quad (31.13)$$

Термодинамические константы системы  $\text{N—I}$  и параметры газовой фазы при  $\Sigma p = 1$  атм и  $\{1/\text{N}\} = 3$  приведены в табл. 31.5.

Результаты расчетов, приведенные в табл. 31.4 и 31.5 показывают, что образование стабильных молекул бромидов и иодидов азота в системах  $\text{Br—N}$  и  $\text{I—N}$  маловероятно.

\*\*\*

Водород с азотом образует серию газообразных соединений, из которых наиболее стабильные  $\text{NH}_3$  (аммиак). Получение аммиака с хорошим выходом требует повышенных давлений. При нагреве аммиак диссоциирует. Осколки распада молекул  $\text{NH}_3$  в момент распада содержат повышенную сверхравновесную концентрацию атомарного азота. Это явление используется для получения метастабильных нитридов.

Щелочные элементы образуют нитриды вида  $\text{Me}_3\text{N}$  и  $\text{MeN}_3$ . Последние являются метастабильными. Температуры их разложения, указываемые в литературе [27], не согласуются с данными об изменениях энергии Гиббса при их образовании. Конгруэнтная диссоциация нитридов ШЭ вида  $\text{Me}_3\text{N}$  имеет место лишь при температурах  $\leq 1045$  К для лития, 300 К для натрия, 480, 540 и 590 К для нитридов  $\text{Me}_3\text{N}$  калия, рубидия и цезия соответственно. Газообразные молекулы нитридов установлены лишь для лития —  $\text{LiN}$ . Однако и их концентрация в системе  $\text{Li—N}$  остается на очень низком уровне. ШЭ образуют нитриды вида  $\text{Me}_3\text{N}_2$ . Стабильность нитридов этой группы понижается от бериллия к барию. Нитриды бериллия, магния, кальция и стронция диссоциируют конгруэнтно до температуры кипения, в то время как нитрид бария конгруэнтно диссоциирует только при температурах  $< 1170$  К.

ТАБЛИЦА 31.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СИСТЕМЫ  $\text{Br—N}$   
И ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ  
СИСТЕМЫ ПРИ  $\Sigma p = 1$  АТМ И  $\{\text{Br/N}\} = 3$

Параметры	Температура, К				
	298	500	800	1000	1500
$-\lg K'_{\text{Br}_2}$ [28]	28,323	14,656	7,042	4,489	1,055
$-\lg K'_{\text{N}_2}$ [28]	159,620	92,686	55,497	43,064	26,439
$-\lg K'_{\text{BrN}}$ [19]	44,45	24,49	13,437	9,782	4,839
$-\lg K'_{\text{NBr}_3}$	82,07	41,72	19,37	11,92	1,987
$-\lg p_{\text{Br}_2}$	0,125	0,125	0,125	0,127	0,255
$-\lg p_{\text{Br}}$	14,224	7,391	3,584	2,308	0,655
$-\lg p_{\text{N}_2}$	0,602	0,602	0,602	0,602	0,654
$-\lg p_{\text{N}}$	79,872	46,644	28,050	21,833	13,546
$-\lg p_{\text{NBr}_3}$	40,474	27,097	19,432	16,837	13,524
$-\lg p_{\text{NBr}}$	49,646	29,545	18,197	14,359	9,362
Объемный состав, %:					
$\text{Br}_2$	75,0	75,0	74,97	74,64	55,66
$\text{Br}$	—	—	0,03	0,49	22,12
$\text{N}_2$	25,0	25,0	25,0	24,87	22,22

\* Оценочные данные.

ТАБЛИЦА 31.5

СИСТЕМА  $\text{N}_2\text{—I}_2$  ПРИ  $\Sigma p = 1$  атм и  $\{1/\text{N}\} = 3$

Параметры	Температура, К				
	298	458,4	800	1000	1500
$-\lg K^{*1}_{\text{I}_2}$	21,209	11,934	4,522	2,517	—0,175
$-\lg p_{\text{I}_2}$	2,543	0,00	—	—	—
$-\lg p_{\text{I}}$	11,876	5,967	—	—	—
$-\lg K^{*1}_{\text{N}_3}$	159,620	101,565	55,497	43,064	26,439
$-\lg K^{*1}_{\text{NI}}$	25,16	14,54	6,11	3,84	0,82
$-\lg K^{*4}_{\text{NI}_3}$	71,48	40,29	15,51	8,86	0,00
$-\lg p_{\text{I}_2}$	2,543*5	0,125	0,125	0,149	0,632
$-\lg p_{\text{I}}$	11,876	6,030	2,234	1,333	0,228
$-\lg p_{\text{N}_2}$	0,001	0,602	0,602	0,612	0,754
$-\lg p_{\text{N}}$	79,811	51,083	28,050	21,838	13,596
$-\lg p_{\text{NI}}$	66,53	42,57	24,26	19,33	13,00
$-\lg p_{\text{NI}_3}$	43,96	28,88	19,51	16,98	14,28



Параметры	Температура, К				
	298	458,4	800	1000	1500
Объемный состав, %:					
I <sub>2</sub>	0,29	75,0	74,59	70,93	23,30
I	—	—	0,47	4,65	59,09
N <sub>2</sub>	99,71	25,0	24,94	24,42	17,61

\*1 По данным [28].

\*2 По данным [25].

\*3 Оценка по D<sub>0</sub>.\*4 Оценка по  $\Delta H_f^{298}$ .

\*5 Насыщенный пар.

Элементы группы IIIA и все лантаноиды образуют стабильные тугоплавкие нитриды вида LnN. Все нитриды лантаноидов до температур  $\geq 2500$  К диссоциируют конгруэнтно. Однако для элементов этой группы имеется тенденция разделения их на две подгруппы: группа скандия, которая включает нитриды от самария до иттербия, диссоциирующие конгруэнтно при температурах их кипения и выше; группа иттрия, включающая элементы от лантана до прометия, кроме того, лютеций и, возможно, тербий. Вид диссоциации нитридов элементов этой группы изменяется от конгруэнтного на конденсатный при температурах ниже точек их кипения.

Для актиноидов анализ проведен лишь для тория, урана, плутония и ориентировочный прогноз для нептуния. Наиболее прочные нитриды элементов этой группы, как и для лантаноидов, описываются формулой AN. Наряду с ними торий и уран образуют нитриды с более высокими концентрациями азота: Th<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Th<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> и UN<sub>2</sub>. Однако последние диссоциируют до нитридов вида AN с удалением азота в газовую фазу.

Нитрид тория ThN является высокостабильным химическим соединением и диссоциирует с конгруэнтным переходом в газовую фазу при температурах  $\leq 2800$  К. Тогда как нитрид урана UN при температурах, превышающих  $T_{пл}$  урана, теряет конгруэнтность диссоциации — в газовую фазу в результате диссоциации преимущественно переходит азот. В атмосфере азота при  $p_{N_2} = 1$  атм по расчетам должна появиться жидкая фаза при 3256 К, что близко к температуре плавления UN, приводимой в работе [27].

Нитрид нептуния NpN по оценочному расчету диссоциирует конгруэнтно до 2090 К, а нитрид плутония — PuN диссоциирует конгруэнтно вплоть до температуры кипения  $\sim 3500$  К. Однако, если рассматривать давления азота над нитридами актиноидов при заданных температурах, например при 2000 и 2500 К, в ряду актиноидов Th—Pu, то можно установить, что  $p_{N_2}$  в этом ряду закономерно повышается. Другие актиноидные нитриды не рассмотрены в связи с отсутствием термодинамических констант. Однако для актиноидов возможны ориентировочные оценки, если принять подобие свойств в их ряду лантаноидов и их химическим соединениям. Например, для следующего элемента актиноидного ряда — амерция, не проводя расчетов, можно прогнозировать: 1) тепловой эффект образования нитрида AmN несколько больший, чем для нитрида плутония PuN; 2) диссоциация AmN характеризуется конгруэнтным переходом при температурах выше точки кипения этого нитрида; 3) давление азота при диссоциации нитрида амерция при заданных температурах выше, чем над нитридом плутония; 4) температура кипения при конгруэнтной диссоциации нитрида амерция AmN ниже, чем для нитрида плутония.

Элементы группы IVA: титан, цирконий и гафний образуют тугоплав-

кие нитриды вида MeN. Как показали расчеты, нитрид титана сохраняет свойство конгруэнтности при переходе в газообразное состояние почти до температуры плавления, в то время как более тугоплавкие нитриды циркония и гафния теряют это свойство при более низких температурах 2400—2200 К.

Элементы группы VA: ванадий, ниобий и тантал образуют нитриды вида MeN, Me<sub>x</sub>N (где  $x=2-3$ ). Несмотря на повышенные температуры плавления нитридов, они, как правило, не обладают свойством конгруэнтности при переходе в газовую фазу, кроме V<sub>2</sub>N, который, по нашей оценке, конгруэнтен до 910 К. Нитриды тугоплавких элементов ниобия и тантала выделяют азот лишь при достаточно высоких температурах.

Нитриды хрома, молибдена и вольфрама являются менее стойкими, чем соответствующие композиции элементов предшествующих групп. При этом прочность нитридов элементов этой группы, как и в предшествующих группах IV и VA, уменьшаются от 4-го к 6-му периоду Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Так, нитрид вольфрама W<sub>2</sub>N обеспечивает давление азота 1 атм уже при температурах  $\sim 830$  К.

Элементы группы VIIA обладают некоторым химическим родством к азоту. Марганец образует ряд фаз с азотом. В жидком состоянии вблизи температуры плавления при давлении азота 1 атм марганец растворяет  $\sim 11\%$  (ат.) азота или 3% (мас.).

Технеций и рений стабильных нитридов не образуют, и растворимость азота в расплавах этих элементов мала.

Железо образует малопрочные нитриды Fe<sub>4</sub>N и Fe<sub>3</sub>N, которые следует отнести к метастабильным композициям. Растворимость азота в железе мала и лишь в жидком железе при 2000 К в атмосфере азота достигает 0,18% (ат.) [0,045% (мас.)].

В жидких кобальте и никеле растворимость азота на порядок для кобальта и более чем на порядок для никеля меньше, чем в железе.

Элементы групп VIIIA палладия и платины нитридов не образуют, и данные о растворимости азота в расплавах этих элементов отсутствуют.

Элементы групп I и IIB образуют лишь метастабильные нитриды и практически не растворяют азота.

Стабильные нитриды образуют бор и алюминий. Нитрид бора BN не обладает свойством конгруэнтности вследствие низкой летучести бора, но разлагается при высокой температуре:  $p_{N_2} = 1$  атм при 2830 К. Нитрид алюминия AlN разлагается также при высоких температурах:  $p_{N_2} = 1$  атм при 2720 К, но в отличие от нитрида бора переход AlN в газовую фазу характеризуется конгруэнтностью. Другие элементы этой группы: галлий, индий и таллий образуют с азотом малопрочные нитриды, которые разлагаются с потерей в газовую фазу азота: GaN и SnN при  $\sim 1000$  К. Нитриды таллия еще менее стойки. Данные о растворимости азота в этих элементах отсутствуют.

По элементам группы IVB система C—N рассмотрена в первой части книги [1]. Нитриды кремния относительно стабильны, но разлагаются на жидкий кремний и молекулярный азот при  $\sim 2100$  К. В то время как нитрид германия метастабилен уже при комнатной температуре, нитриды олова и свинца удается получить в метастабильном состоянии лишь при катодном насыщении металлов.

Нитриды фосфора в конденсированном состоянии могут существовать при давлениях газовой фазы до 1 атм лишь при температурах существования н фосфора в конденсированном состоянии, т. е. до 710 К.

Вероятность образования газообразных соединений для мышьяка, сурьмы и висмута мала. Так же мала вероятность образования и газообразного нитрида серы SN и аналогов элементов этой группы.

Азот образует большое количество газообразных соединений с фтором, термодинамические константы атомизации которых приведены в работе

[28], а изменения энергии Гиббса при образовании из компонентов в стандартных состояниях в работе [19]. Однако термодинамический анализ газовой фазы F—N показал, что основным химическим соединением в этой системе является трифтористый азот, который при суммарном давлении газовой фазы 1 атм при 1000 К диссоциирует на 83%.

В системе Cl—N трихлорид азота диссоциирует при 1000 К на 93%. В системах азота с бромом и йодом газообразные соединения в значительных концентрациях не образуются, а в конденсированном состоянии образуются малопрочные соединения трибромида и трииодида азота.

Из изложенного следует, что наиболее термодинамически стабильные нитриды образуют лантаноиды, элементы группы IV: титан, цирконий, гафний и торий. Переход нитридов этих элементов из конденсированного состояния в газообразное является конгруэнтным, что свидетельствует о неизменности их физических свойств.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Куликов И. С. Термодинамика оксидов.— М.: Металлургия, 1986.— 342 с.
- Диаграммы состояния металлических систем: Справочник/Под ред. Н. В. Агеева.— М.: ВИНТИ. 1959.— Вып. I.— 270 с.; 1959.— Вып. II.— 230 с.; 1960.— Вып. III.— 271 с.; 1961.— Вып. IV.— 403 с.; 1962.— Вып. VI.— 175 с.; 1963.— Вып. VII.— 375 с.; 1964.— Вып. VIII.— 232 с.; 1968.— Вып. IX.— 269 с.; 1969.— Вып. XII.— 272 с.; 1970.— Вып. XVI.— 272 с.
- Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем/Под ред. Н. В. Агеева.— М.: Физматгиз, 1962.— Т. II.— 982 с.
- Вол А. Е., Казан И. К. Строение и свойства двойных металлических систем/Под ред. Н. В. Агеева.— М.: Наука, 1976.— Т. III.— 814 с.; 1979.— Т. VI.— 576 с.
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов./Пер. с англ. М.: Металлургия, т. I, II. 1962.— 1488 с.
- Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов/Пер. с англ.— М.: Металлургия, т. I, 1970.— 455 с., т. II.— 472 с.
- Шанк Ф. Структуры двойных сплавов/Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1973.— 780 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. акад. В. П. Глушко.— М.: АН СССР, 1962.— Т. I.— 1162 с.; Т. II.— 916 с.
- Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник./У. Д. Верягин, В. П. Маширов, Н. Г. Рябцев и др.— М.: Атомиздат, 1965.— 460 с.
- Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов./Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1965.— 240 с.
- Schick H. L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds.— N. Y.; L.: Acad. Press, 1966, v. II.— 1390 p.
- Kubashevski O., Evans E. L., Alcock C. B. Metallurgical Thermochemistry.— Oxford: Pergamon Press. 4-th ed., 1967.
- Карпетьянц М. Х., Карпетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.— 470 с.
- Емельянов В. С., Евстихин А. И. Металлургия ядерного горючего.— М.: Атомиздат, 1968.— 484 с.
- Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов/Пер. с англ. М.: Металлургия, 1969.— 252 с.

- Особотугоплавкие элементы и соединения/Котельников Р. Б., Башлыков С. Н., Галиакбаров З. Г., Каштанов А. И.— М.: Металлургия, 1969.— 372 с.
- Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы/Пер. с нем.— М.: Металлургия, 1968.— 384 с.
- Стормс Э. Тугоплавкие карбиды/Пер. с англ.— М.: Атомиздат, 1970.— 304 с.
- Janaf Thermochemical Tables.— Wash., C-ov Print off., 1971, v. IX, N 24/U.S. Nat. Bur. Stand., Ed. Stull D. R./— p. 1099.
- Плутоний: Справочник/Под ред. О. Вика/Пер. с англ.— М.: Атомиздат. 1971.— Т. I.— 424 с., 1973.— Т. 2.— 456 с.
- Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство элементов к электрону: Справочник/Л. В. Гуревич, Р. Б. Караченцев, В. Н. Кондратьев и др.— М.: Наука, 1974.— 351 с.
- Сажонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения.— М.: Металлургия, 1976.— 558 с.
- Barin J., Knacke O., Kubashevski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances.— Supplement. Springer-Verlag, Berlin, New York, 1977.
- Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Виксман Г. Ш. Термодинамика соединений лантаноидов.— Киев: Наукова думка, 1979.— 374 с.
- Термические константы веществ: Справочник.— М.: ВИНТИ АН СССР, Ин-т высоких температур: 1965.— Вып. 1.— 145 с.; 1966.— Вып. 2.— 95 с.; 1968.— Вып. 3.— 221 с.; 1970.— Вып. 4. Ч. 1.— 509 с.; 1971.— Вып. 4. Ч. 2.— 432 с.; 1971.— Вып. 5. Ч. 1.— 530 с.; 1971.— Вып. 5. Ч. 2.— 432 с.; 1972.— Вып. 6. Ч. 1.— 369 с.; 1973.— Вып. 6. Ч. 2.— 466 с.; 1974.— Вып. 7. Ч. 1.— 343 с.; 1974.— Вып. 7. Ч. 2.— 428 с.; 1978.— Вып. 8. Ч. 1.— 536 с.; 1978.— Вып. 8. Ч. 2.— 536 с.; 1979.— Вып. 9.— 574 с.; 1981.— Вып. 10. Ч. 1.— 299 с.; 1981.— Вып. 10. Ч. 2.— 441 с.; 1982.— Вып. 10. Ч. 3.— 635 с.
- Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов/Пер. с англ.— М.: Металлургия, 1985.— 344 с.
- Фромм Е., Гебхарт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.— М.: Металлургия, 1980.— 712 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука. Т. I, кн. 1, 1978.— 495 с.; кн. 2.— 326 с.; Т. II, кн. 1, 1979.— 340 с.; кн. 2.— 340 с.; Т. III, кн. 1, 1981.— 472 с.; кн. 2.— 396 с.; Т. IV, кн. 1, 1982.— 622 с.; кн. 2.— 560 с.
- Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Металлургия, 1969.— 574 с.
- Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник.— Л.: Химия, 1978.— 392 с.
- Темкин М. И., Шварцман Л. А. Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике//Успехи химии. 1948. Т. XVII. № 2. С. 259—264.
- Справочник по расчетам металлургических реакций/Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С. и др.— М.: Металлургия, 1963.— 416 с.
- Байков А. А. Сборник трудов А. А. Байкова.— М.: АН СССР. Т. II, 1948, с. 531—536.
- Третьяков Ю. Д. Химия нестехиометрических оксидов.— М.: МГУ, 1974.— 364 с.
- Куликов И. С. Эффект молярного смещения при конгруэнтном испарении химических соединений//Физико-химические основы производства стали.— М.: Наука, 1971. С. 356—358.
- Salzane F., Newmann L. Trans. Amer. Nucl. Soc., 1971, v. 14. p. 623.

37. Alcock C., Stavropoulos S. P. Galvanic cell measurement on the system// Can. Metall. Quart. 1971. N. 10. P. 257.
38. Куликов И. С. Раскисление металлов. М.: Metallurgy, 1975.— 504 с.
39. Periodic Table of elements//USA, NSRDS, Sargent-Welch Scientific Company, Illinois. 1980.
40. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В.— Термодинамические свойства карбидов. Киев, Наукова думка, 1973 — 270 с.
41. Flewers R. F., Rauh E. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, N 6—7, p.1355—66.
42. Carlson O. N., Paulson W. M.//Trans. AIME, 1968, v. 242, p. 846.
43. Kohl F. J., Sterns C. A. Mass-spectrometric determination of dissociation energy of  $\text{ScC}_2$  and  $\text{ScC}_4$ //J. Chem. Phys., 1971, v. 54, N 3, p. 1414—1416.
44. Kohl F. J., Sterns C. A. Vaporization thermodynamic of itrium dicarbide-carbon system and dissociation energy of itrium dicarbide and tetracarbide//J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N. 12 P. 6310.
45. Mott W. R.//Trans. Am. Electrochemical Soc. 1958. V. 34. N 1. P. 255—8.
46. Sterns C. A., Kohl F. J./Vaporization thermodynamics of the Lanthanum — carbon system. Mass-spectrometric determination of dissociation energy of  $\text{LaC}_2$ ,  $\text{LaC}_3$  and  $\text{LaC}_4$ //J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N. 2. P. 5180—92.
47. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения.— Киев: Наукова думка. 1971.— 168 с.
48. Химическая термодинамика в цветной металлургии/Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Кузнецов Ф. А. и др.— М.: Metallurgy, 1975, т. 7.— 252 с.
49. Balducci G., Capabli A., De Marla G., Guide M. Thermodynamics of rare-earth-carbon systems. I. The cerium-carbon system//J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 1969—73.
50. De Maria G., Balducci G., Capabli A., Guide M. Thermodynamics of niobium-carbon system//Proc. Brit. Ceram. Soc. 1987. V. 7. N 8. P. 127—136.
51. Stout H. D., Hoenig C. L., Nordine P. C. Knudsen cell studies of the vaporization of samarium dicarbide//J. Am. Ceram. Soc. 1969. V. 52. N 3. P. 145—151.
52. Cutbert J., Faircloth R. L., Flowers R. H., Pummery F. C. W.//Proc. Brit. Ceramic. Soc. 1967. V. 7. N. 8. P. 155—73.
53. Balducci G., De Maria G., Guide M. Mass spectrometric determination of the dissociation energy  $\text{EuC}_2$  g.//J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 4. P. 1431—33.
54. Hoenig C. L., Strout N. D. Knudsen cell studies of the vaporization of gadolinium and gadolinium dicarbide//J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. N 8. P. 385—392.
55. Balducci G., Capable A., De Maria G., Guido M. Thermodynamics of rare-earth-carbon systems. II. Holmium-carbon and dysprosium-carbon systems//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N. 7. P. 2871—2876.
56. Balducci G., De Maria G., Guide M. Thermodynamics of rare-earth-carbon systems. III. Erbium-carbon system//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 7. P. 2876—2879.
57. Haschke J. M., Eick H. A. The vaporization of ytterbium dicarbide//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. N 5. P. 1697—1702.
58. Guide M., Balducci G., De Maria G. Thermodynamics of rare-earth-carbon systems. IV. Lutetium-carbon system//J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 4. P. 1475—1479.
59. Huber E. J., Holley C. E. Thermodynamic of Nuclear Materials//Intern. At. Energy Agency. Vienna. 1962. P. 581.
60. Huber E. J., Holley C. E. Am. Chem. Soc. Meeting. Albuquerque. New Mexico. Dec. 1966.
61. Lofgren N. L., Krigorian O. H. Carbides in Nucle Energy. V. I: Physical and Chemical Properties Phase Diagrams/Ed. Russell E. L.— N. Y.: Mac Millan. 1964.— 315 p.
62. Jackson D. D. Thermodynamics of Nuclear Materials/At. Energy Agency.— Vienna. 1962. 529 p.
63. Mulford R. N. R. Thermodynamics/Intern. At. Energy Agency.— Vienna, 1966.— 231 p.
64. Mulford R. N. R. Thermodynamics of Nuclear Materials/Intern. At. Agency.— Vienna, 1962. 517 p.
65. Palfreyman M., Potter P. E. Carbides in Nuclear Energy //Physical and Chemical Properties (Phase Diagrams) — N. Y.: Mac Millan, 1964, v. 1. P. 336.
66. Vidale G. L. Technical Inform., Ser R61SD147, Space Sciences Lab., General Electric Co., King of Prussia.— Pensilvania, 1961.
67. Pollack B. D. The vaporization behavior and thermodynamic stability of zirconium carbide at high temperature//J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 731—35.
68. Mac Claine L. A. ASD—TDR—62—204. Part III Air Force Systems Command, Aeronautical System Div., Wright—Patterson A.F.B.— Ohio, 1964.
69. Карнаухова Н. М. Определение скорости испарения  $\text{ZrC}$ //ЖФХ. 1964. Т. 34.— С. 1906—1910.
70. Fujishiro S., Gokcen N. A. Thermodynamic properties of VC at high temperatures//J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. N 9. P. 835.
71. Fries R. I. Vaporization behavior of niobium carbide//J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 320.
72. Фесенко В. В., Болгар А. С. Скорость испарения и давления пара карбидов, силицидов, нитридов, боридов//Порошковая металлургия. 1963. № 3. С. 17—19.
73. Schenck H., Taxhet H.//Arch. Eisenhüttenwesen.— 1959. Bd. 30. S. 881.
74. Chipman J. Thermodynamics and phase diagram of Fe—C system//Met. Trans. 1972. N 3. P. 55.
75. Gmelins Handbuch der anorganischen chemie metallurgie des Eisen. 4 Aufl., Bd. 1., Weinheim: Verlag Chemie, 1964.
76. Schurmann E., Kramer D./Guesserel —Forsch., Bd. 21, 1969, p. 29.
77. Swartz J. C. The solubility of cementite precipitates in alpha iron//Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 68.
78. Петрова Е. Ф., Шварцман Л. А. Растворимость углерода в твердом кобальте//ЖФХ. 1965. Т. 39. Вып. 12. С. 3086—3089.
79. Hutter L. J., Stadelmaier H. H., Fraker A. C./Metal, 1960, p. 113.
80. Blossy R. G., Pehlke R. D. Solubility of nitrogen in nickel//Trans. AIME. 1966. V. 236. P. 566.
81. Сырц А. Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: Справочник.— М.: Metallurgy, 1985.— 568 с.
82. Handbook of Chemistry and Physics./XXXVII ed., USA. Chemical Rubber Publ. Co.— 1955. 1500 p.
83. Rundle R. E. Acta Cryst. 1948. V. 1. P. 180—187.
84. Самсонов Г. В. Нитриды.— Киев: Наукова Думка, 1969.— 378 с.
85. Tagawa N. Phase relation and thermodynamic properties of uranium-nitrogen system//J. Nucl. Mater.— 1971. V. 51.— p. 78.
86. Fromm E., Jehn H. Gleichgewichtsuntersuhungen im system molybdän — stickstoff//Z. Metallkunde. 1971. N 62. S. 372.

87. Нитриды//Аверин В. В., Ревякин А. В., Федорченко В. И., Козина Л. Н.—М.: Металлургия, 1976.— 224 с.
88. Fromm E., Jehn H. Zur Hochtemperaturlöslichkeit von stickstoff in wolfram//J. Less-common Metals. 1969. v. 17. p. 124—126.
89. Wallace J. P., Kissling R. J. Gases in copper-base alloys//Foundry. 1962. V. 90. N 12. P. 36—39; 1963. V. 91. N 1. P. 64—68.
90. Baker E. H. Experiments on the melting of copper under nitrogen//J. Inst. Metals. 1971. V. 99. P. 228.
91. Juza R., Hahn H.//Z. anorg. chem. 1938. V. 239. P. 228.
92. Алексеевский Н. Е., Самсонов Г. В., Шулитова О. И. О сверхпроводимости нитрида галлия//ЖЭТФ. 1963. Т. 44. Вып. 4. С. 1413—1415.
93. Thrumond C. D., Jogan R. A. The equilibrium pressure of N<sub>2</sub> over GaN//J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 622.
94. Воробьев А. М., Евсеева Г. В., Зенкова Л. В.—ЖФХ, 1973, Т. 47. Вып. 12, с 3010.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот 176, 197:  
однобромид 304  
соединения с водородом 197  
— — константы атомизации 197—199  
— — параметры газовой фазы 201  
соединения с углеродом 176  
— — константы атомизации 177  
— — параметры газовой фазы 179  
— — энергия Гиббса образования 179
- Активность 165, 166, 287
- Алюминий 165, 166, 287:  
— давление насыщенного пара 287  
— растворимость углерода 165, 166  
— температура кипения 287  
— — плавления 287
- карбиды 165  
— константы атомизации 166  
— параметры газовой фазы 167, 168  
— термодинамические константы 167
- нитриды 287  
— активность 291  
— параметры газовой фазы 289, 290  
— термодинамические константы 289  
— энергия атомизации 290
- Аммиак 200  
— условия диссоциации 202
- Байкова теория термической диссоциации 18
- Барий 37, 38, 216:  
— давление насыщенного пара 37  
— температура плавления 37
- дикарбид 37, 38
- карбиды 38  
— температура испарения 38  
— термодинамические константы 37
- нитриды 216  
— термодинамические константы 217  
— энергия Гиббса образования 216
- Бериллий 33, 208:  
— давление насыщенного пара 33, 34, 208, 209  
— парциальные давления 34
- карбиды 33—35  
— константа разложения 34  
— температура плавления 33  
— разложения 35  
— энергия Гиббса образования 33, 34
- нитриды 210  
— параметры газовой фазы 210  
— термодинамические константы 209
- Бор 161, 286:  
— давление насыщенного пара 286  
— температура кипения 286  
— — плавления 286
- карбиды 161—166  
— параметры газовой фазы 162, 163  
— термодинамические констан-

- ты 162, 163
- нитриды 287  
— термодинамические константы 288  
— энергия диссоциации 287
- Бром 193, 194, 302:  
бромиды азота 304  
— углерода 194
- нитриды 302  
— константа атомизации 302  
— термодинамические константы 304  
— энергия атомизации 304
- соединения с углеродом 193  
— константа атомизации 193  
— термодинамические константы 194  
— энергии Гиббса образования 193
- Ванадий 123, 268:  
— давление насыщенного пара 268  
— температура кипения 268  
— — плавления 268
- карбиды 123, 124  
— параметры газовой фазы 124—126  
— термодинамические константы 125
- нитриды 269  
— термодинамические константы 269  
— энергия атомизации 269
- Висмут 181  
— растворимость углерода 181
- Водород 156  
— соединения с углеродом 156—160
- Вольфрам 141, 279, 280:  
— давление насыщенного пара 280  
— растворимость азота 280  
— температура кипения 141  
— — плавления 141, 279
- карбиды 141  
— области стабильности 143  
— параметры газовой фазы 142, 143  
— температура плавления 141  
— термодинамические константы 142  
— энергии Гиббса образования 141
- нитриды 280
- Гадолиний 74, 233:  
— давление насыщенного пара 233, 234  
— температура кипения 74, 233  
— — плавления 233
- дикарбид 74—76  
— давление насыщенного пара 74
- нитриды 234, 235  
— параметры газовой фазы 234  
— термодинамические константы 234
- Галлий 168, 291:  
— давление насыщенного пара 291, 292  
— температура кипения 291  
— — плавления 291
- нитрид 291
- Гафний 118, 261:  
— давление насыщенного пара 261  
— концентрация в газовой фазе 120  
— растворимость углерода 118  
— температура кипения 261  
— — плавления 118, 261
- карбиды 118—122  
— параметры газовой фазы 122  
— термодинамические константы 119, 120  
— энергия атомизации 118—120  
— — Гиббса образования 119
- нитриды 261  
— параметры газовой фазы 264  
— термодинамические константы 264  
— энергия диссоциации 263
- Германий 173—176, 268:  
нитрид 268  
растворимость углерода 173, 174  
соединения с углеродом 173  
— константы атомизации 175  
— параметры газовой фазы 175  
— термодинамические константы 174
- Гольмий 80, 237:  
— давление насыщенного пара 80, 237  
— температура кипения 237  
— — плавления 237
- дикарбид 80, 81  
— параметры газовой фазы 82  
— тепловой эффект образования 88  
— энергия атомизации 80

соединения с азотом 238  
 — термодинамические константы 238  
 тетракарбид 80  
 — константа атомизации 80  
 Давление пара 10  
 Диссоциации газов 16  
 — молекул 16  
 — соединений термическая 18—20  
 Диспрозий 78, 236:  
 — давление насыщенного пара 78, 236  
 — температура кипения 236  
 — — плавления 236  
 дикарбид 78, 79  
 — константы атомизации 78  
 — параметры газовой фазы 80  
 нитрид 236, 237  
 — термодинамические константы 237  
 соединения с азотом 236, 237  
 тетракарбид 78  
 Европий 72, 233:  
 — давление насыщенного пара 72, 233  
 — температура кипения 233  
 — — плавления 233  
 дикарбид 72, 73  
 — давление насыщенного пара 73  
 — энергия атомизации 73  
 нитрид 233  
 — термодинамические константы 232  
 Железо 147, 282:  
 — давление насыщенного пара 282  
 — растворимость азота 283  
 — — углерода 148  
 — температура кипения 282  
 — — плавления 282  
 — фазы 147, 148  
 карбиды 147, 148  
 — область стабильности фаз 148  
 — энергия Гиббса образования 147, 148  
 нитриды 282  
 Золото 155, 156, 285:  
 — давление насыщенного пара 285  
 — растворимость азота 285  
 — — углерода 156  
 — температура кипения 285  
 — — плавления 285  
 Индий 168, 291:  
 — давление насыщенного пара 291, 292  
 — температура кипения 291  
 — — плавления 291  
 нитрид 292  
 Иод 194, 302:  
 — давление пара 194  
 — температура кипения 194  
 — — плавления 194  
 нитрид 302  
 — константа атомизации 302  
 соединения с углеродом 194  
 — термодинамические константы 195  
 триодид азота 304  
 Иридий 152:  
 — растворимость углерода 152  
 соединения с углеродом 153  
 — параметры газовой фазы 154  
 Иттербий 84, 241:  
 — температура кипения 84, 241  
 — — плавления 84, 241  
 дикарбид 84  
 — энергия атомизации 84  
 нитрид 241  
 — термодинамические константы 242  
 Итрий 39, 41, 220  
 — давление насыщенного пара 49, 220  
 — растворимость азота 221  
 — температура кипения 49  
 дикарбид 49  
 — параметры газовой фазы 52  
 — тепловой эффект образования 49  
 карбиды 39, 41  
 — температурный интервал стабильности 39  
 — термодинамические константы 52  
 монокарбид 50  
 нитрид 220  
 — термодинамические константы 224  
 — энергия атомизации 220  
 тетракарбид 50  
 — константа атомизации 50  
 — — диссоциации 50  
 — энергия диссоциации 50  
 Кадмий 30, 31, 285, 286:  
 — активность 31  
 — давление насыщенного пара 30, 31, 286  
 — растворимость азота 285

— температура кипения 31, 286  
 — — плавления 286  
 соединения с азотом 285  
 фазы внедрения 30  
 — давление насыщенного пара 30, 31  
 — тепловой эффект образования 30, 31  
 Калий 207:  
 — соединения с азотом 207  
 Кальций 35, 212  
 — активность в продуктах диссоциации 213  
 — давление насыщенного пара 35, 36, 212  
 дикарбиды 35, 36  
 соединения с азотом 213  
 — термодинамические константы 214  
 Кобальт 149, 283:  
 — давление насыщенного пара 283  
 — растворимость азота 283  
 — — углерода 149  
 — температура кипения 283  
 — — плавления 283  
 нитриды 283  
 твердые растворы углерода 149  
 Коновалова законы конгруэнтного испарения 19  
 Константы диссоциации газов 16  
 — равновесия реакций 9  
 — термодинамические 9—20  
 — — атомизации газообразных соединений 15  
 Коэффициенты стехиометрические 9, 11  
 Кремний 168, 265:  
 — давление насыщенного пара 265  
 — температура кипения 265  
 — — плавления 265  
 карбид 17, 168, 169  
 нитриды 265  
 — термодинамические константы 265, 266  
 соединения с углеродом 168  
 — параметры газовой фазы 171, 172  
 — термодинамические константы 170  
 Лапгюра уравнение 23  
 Лантан 53, 221  
 — давление насыщенного пара 53, 54, 221  
 — растворимость азота 223

— температура кипения 53  
 дикарбид 55  
 — давление пара 55  
 — константы атомизации 55, 56  
 — температура кипения 58  
 карбиды 53, 55  
 — приведенные термодинамические потенциалы 55  
 — термодинамические константы 57  
 — энергия Гиббса образования 53, 55  
 монокарбид 56  
 соединения с азотом 223, 224  
 — термодинамические константы 224  
 — энергия атомизации 223  
 тетракарбид 56  
 Лантаноиды 38—88, 244:  
 карбиды 38—88  
 — температура плавления 39  
 — тепловые константы 42  
 — тепловые эффекты образования, сублимации, испарения 40  
 нитриды 244  
 Литий 24—28, 202:  
 — активность 205, 206  
 — газовая фаза 27  
 — давление насыщенного пара 24, 28, 202  
 — константа атомизации 27  
 — растворимость углерода 24  
 — температура кипения 203  
 карбид 24, 28  
 — реакции диссоциации 28  
 — тепловой эффект образования 24  
 нитрид 204  
 — термодинамические константы 205  
 — энергия атомизации 204  
 растворы углерода 29  
 Лютеций 85, 242  
 — давление насыщенного пара 242  
 — температура кипения 85, 242  
 — — плавления 85, 242  
 — тепловой эффект сублимации 85  
 дикарбид 86  
 — константы атомизации 86  
 — параметры газовой фазы 87  
 соединения с азотом 243  
 — термодинамические константы 243

- тетракарбид 86  
— энергия атомизации 86
- Магний 35, 211:  
— давление насыщенного пара 35, 211  
— температура кипения 35
- дикарбид 35  
карбиды 35  
— температура диспропорционирования 35  
— разложения 35  
— энергия Гиббса образования 35  
соединения с азотом 211  
— термодинамические константы 211
- Марганец 144, 145, 280:  
— давление насыщенного пара 145, 146, 280  
— растворимость азота 281  
— — углерода 145  
— температура кипения 280  
— — плавления 280
- карбиды 144, 145  
— энергия Гиббса образования 145  
— — равновесия 144, 145
- нитриды 280
- Медь 155, 284:  
— давление насыщенного пара 285  
— растворимость азота 284  
— — углерода 155, 156  
— температура кипения 285  
— — плавления 285
- нитрид 284
- Молибден 137, 278:  
— давление насыщенного пара 278  
— температура кипения 141, 278  
— — плавления 278
- карбиды 137  
— параметры газовой фазы 138—140  
— термодинамические константы 138, 139  
— энергия Гиббса образования 137, 138
- нитриды 278  
— термодинамические константы 279
- Мышьяк 181, 295:  
карбид 181  
соединения с азотом 295
- Натрий 30, 206:  
— активность 30  
— давление насыщенного пара 30, 206  
— константа диссоциации молекул 30  
— растворимость углерода 30  
— температура кипения 206
- карбид 29, 30  
— энергия Гиббса образования 29, 30  
соединения с азотом 206
- Неодим 66, 228  
— давление насыщенного пара 66, 67, 228  
— температура кипения 69, 228  
— — плавления 228
- дикарбид 67  
карбиды 66  
— параметры газовой фазы 68  
соединения с азотом 228  
— термодинамические константы 229
- Нептуний 253—255:  
— давление насыщенного пара 253, 254  
— температура плавления 253
- нитрид 254  
— параметры газовой фазы 254  
— термодинамические константы 254
- Никель 149, 283:  
— давление насыщенного пара 283  
— растворимость азота 283  
— — углерода 149, 150
- твердые растворы углерода 150  
температура кипения 283  
— плавления 283
- Ниобий 124, 269, 270:  
— давление насыщенного пара 269, 270  
— температура кипения 269  
— — плавления 269
- карбиды 124, 126  
— параметры газовой фазы 127, 128  
— термодинамические константы 127
- монокарбид 128, 129  
нитриды 272  
— термодинамические параметры 273
- Олово 176, 268:  
нитрид 268  
растворимость углерода 176
- Осмий 152  
растворимость углерода 152  
соединения с углеродом 153  
— параметры газовой фазы 154
- Палладий 150—153:  
давление насыщенного пара 151  
параметры газовой фазы 152, 153  
растворимость углерода 150, 151  
соединения с углеродом 151
- Плавка постулат 12
- Платина 152—154:  
параметры газовой фазы 154  
растворимость углерода 152  
соединения с углеродом 153
- Платиноиды 284:  
давление насыщенного пара 284  
растворимость азота 284  
температура кипения 284  
— плавления 284
- Плутоний 102, 251:  
— давление насыщенного пара 102, 251  
— растворимость углерода 102  
— температура кипения 251  
— — плавления 251
- дикарбид 103, 104  
карбиды 102  
— термодинамические константы 103, 104
- монокарбид 102, 103  
— константы атомизации 104
- нитрид 252  
— параметры газовой фазы 252, 253  
— термодинамические константы 252, 253
- Потенциал термодинамический приведенный 14
- Празеодим 64, 226:  
— давление насыщенного пара 64, 226  
— температура кипения 64  
— — плавления 64
- дикарбид 64  
— параметры газовой фазы 66  
— температура кипения 66
- карбиды 64  
— термодинамические константы 65  
— энергия атомизации 64
- нитрид 226  
— параметры газовой фазы 226, 227  
— термодинамические константы 226, 227
- Прометий 69, 229:  
— давление насыщенного пара 230  
— температура кипения 69, 229  
— — плавления 69, 229
- дикарбид 70, 71  
нитрид 230  
— параметры газовой фазы 230  
— термодинамические константы 230
- тетракарбид 70  
— термодинамические константы 70
- Радий 38  
дикарбид 38  
— тепловой эффект образования 38
- Рений 146, 281, 282:  
давление насыщенного пара 151, 15 147, 282  
параметры газовой фазы 147  
растворимость азота 281  
— углерода 146  
температура кипения 282  
— плавления 282
- термодинамические константы 147
- Родий 150:  
давление насыщенного пара 151, 152  
параметры газовой фазы 152  
растворимость углерода 150, 151  
соединения с углеродом 151
- Ртуть 285, 286  
давление насыщенного пара 286  
растворимость азота 285  
соединения с азотом 285  
температура кипения 286  
— плавления 286
- Рубидий 32, 207:  
активность 32  
давление насыщенного пара 32  
комплексы углеродных фаз 31  
парциальные давления 32  
соединения с азотом 207, 208  
температура кипения 207
- Рутений 150—152  
давление насыщенного пара 151  
параметры газовой фазы 152  
растворимость углерода 150, 151  
соединения с углеродом 151
- Самарий 71, 231:  
— давление насыщенного пара 231  
— температура кипения 71, 231



- — плавления 71, 231
- дикарбид 72
  - давление насыщенного пара 72
  - тепловой эффект образования 72
- соединения с азотом 231.
  - термодинамические константы 231, 233
- Свинец 176, 268:
  - нитрид 268
  - растворимость углерода 176
- Селен 184:
  - селеноуглеродные газы 186
    - термодинамические константы 187
  - соединения с углеродом 184—187
    - константы атомизации 184
    - параметры газовой фазы 185, 187
    - энергия Гиббса образования 184
- Сера 182, 295—299:
  - давление насыщенного пара 299
  - температура кипения 299
- дисульфид углерода 182, 183
  - термодинамические константы 184
- моносulfид углерода 182, 183
  - соединения с азотом 295
    - с углеродом 182—184
  - константы атомизации 295
  - параметры газовой фазы 296, 298
  - диссоциации 296, 298
  - термодинамические константы 297
- сульфиды углерода 182
  - константы атомизации 182, 183
- Серебро 284:
  - давление насыщенного пара 285
  - растворимость азота 284, 285
  - — углерода 156
  - температура кипения 285
  - — плавления 285
- нитрид 285
- Скандий 44, 218
  - активность в карбиде 47
  - давление насыщенного пара 44, 218
  - температура кипения 218
- дикарбид 41
  - давление насыщенного пара 44
- параметры диссоциации 48
- тепловые константы 42
- энергия Гиббса образования 41
- — диссоциации 43
- нитрид 218—220
  - термодинамические константы 219
- тетракарбид 43
  - температура кипения 47
  - термодинамические константы 45, 46
- Скорость испарения компонентов 23
  - — уравнения 23, 24
- Состав азеотропный 19
- Строций 36, 37, 215:
  - активность в продуктах диссоциации 215
  - давление насыщенного пара 35, 36, 215
  - температура кипения 36
  - — плавления 36
- дикарбид 36, 37
  - температура кипения 36
  - теплота образования 36
- соединения с азотом 215, 216
  - термодинамические константы 216
- Сурьма 181, 295:
  - растворимость углерода 181
  - соединения с азотом 295
  - температура кипения 181
- Таллий 168, 291, 292
  - соединения с азотом 292
- Тантал 129, 274, 275:
  - давление насыщенного пара 274
  - растворимость углерода 129
  - температура кипения 274
  - — плавления 274
- карбиды 129—134
  - параметры газовой фазы 133
  - температура кипения 132
  - термодинамические константы 131
  - энергия Гиббса образования 129
- нитриды 274, 275
  - термодинамические константы 276
- Темкина—Шварцмана метод 12
- Тепловой эффект реакции 11
- Теплоемкость компонентов 11, 12
- Тербий 76, 235:
  - давление насыщенного пара 235
- температура кипения 235
- — плавления 235
- дикарбид 77, 78
  - параметры газовой фазы 78
  - температура кипения 78
  - энергия атомизации 77
- нитриды 235
  - параметры газовой фазы 236
  - термодинамические константы 236
- Технеций 146, 281:
  - давление насыщенного пара 281
  - растворимость углерода 146
  - соединения с азотом 281
  - температура кипения 281
    - плавления 281
- Титан 106, 256:
  - давление насыщенного пара 106, 107, 256
  - модификации 106
  - температура кипения 256
  - — плавления 256
  - — превращения 106
- карбид 107
  - область гомогенности 107
  - термодинамические константы 108
  - энергия атомизации 107
- нитриды 256, 257
  - параметры газовой фазы 258, 259
  - термодинамические константы 257—259
- Торий 89, 245:
  - давление насыщенного пара 247
  - модификации 89
  - растворимость азота 247
  - температура кипения 89
- дикарбид 90—93
  - параметры газовой фазы при диссоциации 94
- монокарбид 90—93
  - термодинамические константы 92
- нитриды 245
  - параметры газовой фазы 246, 247
  - термодинамические константы 246
- Тулий 84, 239, 241:
  - давление насыщенного пара 84, 239
  - температура кипения 239
  - — плавления 239
- дикарбид 84
  - энергия атомизации 84
- нитриды 239
  - термодинамические константы 241
- Туркдогана уравнения 90
- Углероды 156—161
  - константы атомизации 157, 159
  - параметры газовой фазы при диссоциации 158
  - энергии Гиббса образования 160
- Углерод 27:
  - давление насыщенного пара 27
  - константы атомизации 27
    - термодинамические 25
- Уран 94—96, 248:
  - давление насыщенного пара 96, 248
  - растворимость углерода 94, 95
  - температура кипения 248
  - — плавления 248
  - теплота испарения 96
- дикарбид 97—100
- карбиды 95, 97
  - области гомогенности 100
- монокарбид 97, 100
  - термодинамические константы 98
- нитриды 249
  - параметры газовой фазы 251
  - термодинамические константы 250
  - энергия диссоциации 249
- Фосфор 180, 292—294
  - активность в продуктах диссоциации 294
  - давление насыщенного пара 293
  - константы атомизации 293
  - параметры газовой фазы 181
- соединения с азотом 293, 294
  - с углеродом 180
  - — температура кипения 293
  - — термодинамические константы 293
- Фтор 188, 299:
  - соединения с углеродом 188
    - параметры газовой фазы 190
  - реакции диссоциации 191
- трифторид 301



- фториды 299
  - константы атомизации 301
  - термодинамические константы 300
- Функции термодинамические идеального газа 13
- Хлор 191, 301:
  - соединения с азотом 301, 302
    - с углеродом 191
    - константы атомизации 301
    - параметры газовой фазы 302, 303
    - термодинамические константы 192
  - тетрахлорид углерода 191
  - трихлорид азота 302
- Хром 134, 275, 276:
  - давление насыщенного пара 275, 276
  - растворимость азота 277
  - температура кипения 275
  - плавления 275
- карбиды 134—137
  - параметры газовой фазы 136
  - термодинамические константы 136
  - энергия Гиббса образования 134, 135
- нитриды 277
  - параметры газовой фазы 277
  - термодинамические константы 277
- Цезий 32, 208:
  - давление насыщенного пара 32, 208
  - комплексы углеродных фаз 32, 33
  - растворимость углерода 32
  - соединения с азотом 208
  - температура кипения 33, 208
- Церий 59, 223
  - активность 61
  - давление насыщенного пара 60, 223
- дикарбид 63
  - параметры газовой фазы при диссоциации 63
- карбиды 59
  - термодинамические константы 62
- монокарбид 60
  - область стабильности 60
- нитрид 223
  - термодинамические константы 225
  - энергия Гиббса образования 223
- Цинк 285, 286:
  - давление насыщенного пара 286
  - растворимость азота 285
  - температура кипения 286
  - плавления 286
- нитрид 285
- Цирконий 110, 112, 260:
  - активность в продуктах диссоциации 261
  - давление насыщенного пара 112, 260
  - температура кипения 260
  - плавления 260
- карбид 110
  - параметры газовой фазы 112, 113, 115—117
  - температура кипения 112
  - термодинамические константы 111
- нитриды 260, 261
  - термодинамические константы 261, 262
  - энергия диссоциации 261
- Энергия Гиббса 9
  - изменение 10, 11
- Энтальпия 12
- Энтропия кристаллических веществ 12
  - системы 9—11
  - изменение 12
- Эрбий 81, 238:
  - давление насыщенного пара 238
  - температура кипения 81, 238
  - плавления 81, 238
- дикарбид 81—84
  - параметры газовой фазы 82, 83
  - тепловой эффект образования 81
  - энергия атомизации 82
  - соединения с азотом 238, 239
  - термодинамические константы 239, 240
- Эффект молярного смещения 23